Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

164. BAND, 4. (SCHLUSS-)HEFT
MIT 13 ABBILDUNGEN IM TEXT
(ABGESCHLOSSEN AM 22. NOVEMBER 1958)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J. F. BERGMANN · MÜNCHEN
1958

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 164 **Inhaltsverzeichnis** (Schluß-)Heft 4

Originalabhandlungen

Seite

Hahn, G., Kritische Überprüfung des Verfahrens zur Trennung verschieden strukturierter Aluminiumoxyde in Ventilschichten 379

Gopalakrishna, V., and Bh. S. V. Raghava Rao, Colorimetric Estimation of Zirconium with Nitroso R-Salt. With 3 Figures in the Text 384

Ziegler, M., Die photometrische Bestimmung des Kupfers mit Violursäure. Mit 2 Textabbildungen 387

Rao, G. Gopala, and G. Somidevamma, Ferrimetric Determination of Phosphite; Catalysis by Palladium Chloride 391

Majumdar, A. K., and S. P. Bag, β-Aminopicolinic Acid as a Reagent for the Gravimetric and Volumetric Estimation of Palladium 394

Lassner, E., und R. Scharf, Zur komplexometrischen Bestimmung von Uran(VI) mit ÄDTA und PAN-Indicator 398

Reiss, R., Quantitative Bestimmung von Hydrazobenzol mit alkalischer Permanganatlösung 402

Wetzel, H., Notiz über eine Verbesserung der Apparatur von Weygand und Werner für quantitative Hydrierungen. Mit 1 Textabbildung 407

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem chemischen Laboratorium des Freiberger Kondensatorenwerkes

Kritische Überprüfung des Verfahrens zur Trennung verschieden strukturierter Aluminiumoxyde in Ventilschichten

Von
G. Hahn

(Eingegangen am 10. Juni 1958)

Die chemische oder elektrochemische Verstärkung der Oxydschicht auf Aluminium und seinen Legierungen hat eine besondere technische Bedeutung. Es ist jedoch nicht nur eine Frage der Korrosionsfestigkeit, da die natürliche Oxydhaut gegen bestimmte chemische Einflüsse keinen Schutz bietet[12], sondern auch die Halbleitertechnik stellt gewisse Anforderungen an eine verstärkte Oxydschicht.

Die Dicke der Oxydfilme ist daher eine charakteristische Größe. Die Bestimmung der Dicke der Eloxal- und Ventilschichten[4] kann durch Lösen des Trägermetalls oder durch eine Abtragung des Oxydfilms erfolgen. Ferner gibt es Methoden, die eine Schichtdickenmessung ohne Änderung des Probestückes zulassen. Diese Verfahren sind zusammenfassend von Schenk[13] und Werner[14] zitiert. Je nach Art des Trägermetalls und der Herstellung der Oxydschicht führen bestimmte Verfahren — die durch Vorversuche ermittelt werden müssen — zum Ziele. Für die zum Schutze gegen Korrosion erzeugten Oxydschichten, die verschiedentlich durch organische oder anorganische Reagentien nachgedichtet werden[5], reicht in den meisten Fällen eine geschlossene Schicht einer bestimmten Dicke aus. Die angegebene Forderung genügt jedoch zumeist nicht für Ventilschichten, die auf dünnen Aluminiumfolien erzeugt worden sind und in Elektrolytkondensatoren verwendet werden. Auf diesen Umstand haben besonders Holik u. Nowotny[9] hingewiesen. Es ist daher der Aufbau der Oxydschicht von einem größeren Interesse.

Verschiedene Messungen der Ventilschichten haben ergeben, daß es sich um mehrschichtige Filme handeln kann oder daß die Schicht aus unterschiedlich wirksamen Teilgebieten besteht[2,8,10]. So wird z. B. aus kapazitiven Messungen bei bekannter Dielektrizitätskonstante für die Dicke der natürlichen Oxydhaut nur etwa 10% von der nach einem chemischen Verfahren ermittelten Schichtdicke erhalten. Es ist daraus zu ersehen, daß eine Bestimmungsmethode gesucht werden muß, mit der eine Trennung der unterschiedlichen Schichtgebilde hervorgerufen werden kann.

Ein Vorschlag zur Trennung der locker strukturierten von der stabileren γ-Aluminiumoxydstruktur — die bei gewissen Herstellungsbedingungen der anodischen Oxydation erzeugt wird — stammt von Altenpohl[1]. Nach diesem Verfahren werden die unter nicht näher erläuterten Formierbedingungen hergestellten Ventilschichten in folgender Weise untersucht:

Eine Aluminiumelektrode von bekannter Oberfläche wird in einem von Edwards[3] angegebenen und von Wiederholt, Duffek u. Vollmer[15] modifizierten Lösungsmittel aus Chromsäure-Phosphorsäure extrahiert. Dabei wird nach Altenpohl lediglich das locker strukturierte Oxyd der Deckschicht gelöst, ohne daß ein Angriff auf das γ-Aluminiumoxyd oder das Aluminium erfolgt. Die Bestimmung des γ-Oxyds der in dieser Form vorbehandelten Probe erfolgt durch Lösen des Aluminiums in dem von Werner genannten Lösungsmittel von Brom-Methanol. Aus den beiden Ergebnissen können die Dicken der Teilschichten ermittelt werden.

Die Anwendung dieser Arbeitsweise auf Ventilschichten jeglicher Herstellungsart würde ein sehr wichtiges Prüfverfahren ergeben. Das Verfahren trägt jedoch nach den Angaben von Holik u. Nowotny zum Teil einen empirischen Charakter und soll für verschiedene Elektroden nicht anwendbar sein. Bei eigenen Überprüfungen zeigt sich, daß der kritische Punkt in der Ablösung der locker strukturierten Schichten durch das Chromsäure-Phosphorsäuregemisch besteht. Die unter[10] genannten Autoren haben mit diesem Lösungsmittel das Gesamtoxyd und die beste Übereinstimmung mit den metallographisch ermittelten Schichtdicken erhalten.

Im folgenden soll eine kritische Überprüfung des Verfahrens vorgenommen werden, mit der Zielsetzung, inwieweit eine Übertragung der Methode auf Ventilschichten anderer Herstellungsart möglich ist.

Versuchsdurchführung

Die untersuchten Ventilschichten wurden durch anodische Oxydation des Aluminiums in einem Borsäure-Borax-Elektrolyten erhalten. Die Oberfläche der Aluminiumfolie war glatt, d. h. durch keine chemischen oder elektrochemischen Verfahren aufgerauht. Für die hier beschriebenen Untersuchungen sollen die erhaltenen Werte der in dem Spannungsbereich von 500—650 Volt erhaltenen Schichten bzw. die je Oberflächeneinheit bestimmte Aluminiumoxydmenge wiedergegeben werden. Dies ist der Spannungsbereich, in dem die Formierschicht — nach Angaben von Altenpohl — vorwiegend aus dem in Chromsäure-Phosphorsäure unlöslichen γ-Aluminiumoxyd besteht.

Die Oxydmenge der Ausgangsprobe wurde nach zwei unterschiedlichen Verfahren ermittelt:

1. Durch Lösen des Oxydes.

Dafür wurde das Lösungsmittel aus Chromsäure und Phosphorsäure (20 g CrO_3 und 35 ml 85%iger H_3PO_4 im Liter) verwendet.

2. Durch Lösen des Trägermetalls.

a) In dem von WERNER angegebenen Lösungsmittel aus Brom und Methanol (wasserfrei).

b) Durch Amalgamierung und Auflösen des Metalls in Weinsäure[11].

Ein Unterschied der Oxydmenge dieser beiden Verfahrenstypen würde Schlüsse auf unterschiedlich strukturierte Oxyde zulassen.

Der Verlauf der Abtragung der Oxydschicht durch die Chromsäure-Phosphorsäure-Lösung wurde dabei nach den einzelnen Extraktionen mit Hilfe des oscillographischen Verfahrens überprüft[7]. Die angegebene Methode kann durch Verfeinerung der Tastvorrichtung ebenfalls für diesen analytischen Zweck angewandt werden. Damit lassen sich die Oxydrestschichten sehr gut nachweisen. Die Methode erlaubt ferner — neben der Gewichtskonstanz nach einer Anzahl von Extraktionen — den Nachweis der vollkommenen Abtragung der Oxydschicht.

Für die Untersuchungen kam ein Folienstück von 100 cm^2 Oberfläche zur Anwendung. In der Tab. 1 ist der Gewichtsverlust der Probe 1 in siedender Chromsäure-Phosphorsäure-Lösung in Abhängigkeit von der Extraktionszeit wiedergegeben. Der oscillographische Prüfbefund ist ebenfalls angegeben.

Tabelle 1

Extraktionszeit in Minuten	Gewichtsverlust mg/cm^2	Oscillographischer Befund
0,5	0,070	Deckschicht einwandfrei
1	0,128	Deckschicht einwandfrei
1,5	0,186	Deckschicht sehr dünn
2	0,208	Restinsel als Deckschicht
2,5	0,211	Keine isolierende Deckschicht vorhanden
3	0,211	
3,5	0,211	
4	0,211	

Bis zu einer gewissen Extraktionszeit, nach der keine weitere Gewichtsabnahme der Probe mehr erfolgt, nimmt die abgelöste Oxydmenge ständig zu. Das in dieser Weise behandelte Folienstück ergibt nach dem Lösen des Aluminiums in dem Methanol-Bromgemisch keinen Rückstand. Die Ventilschicht sollte kein stabiles Aluminiumoxyd enthalten, sondern lediglich aus dem löslichen Oxyd aufgebaut sein. Diese Annahme muß jedoch durch die günstige Ventilwirkung der Schicht (z. B. niedrige Restströme, stabiles Verhalten im Deformationsprozeß) entkräftet werden.

Wird die Auflösung des Oxyds oscillographisch verfolgt, so läßt sich eine annähernd gleichmäßige Abtragung der Schicht in der Chromsäure-Phosphorsäure-Lösung nachweisen. Verschiedentlich bleiben nach einer Anzahl von Extraktionen sehr kleine und dünne Restinseln der Oxydhaut auf dem Grundmetall stehen, die jedoch nach weiteren Extraktionen aufgelöst werden. Es ist zu vermuten, daß diese Stellen keinen unterschiedlichen Aufbau der Oxydschicht besitzen, sondern ihre Anwesenheit wird in walztechnisch bedingten Vorgängen zu suchen sein.

Tabelle 2

Untersuchte Probe	Gewichtsverlust in CrO_3—H_3PO_4-Lösung (mg/cm²)	Rückstand mg/cm² in Brom-Methanol-Lösung	Rückstand mg/cm² in HgII-Weinsäure-Lösung
1	0,217	0,213	0,218
2	0,248	0,248	0,247
3	0,267	0,270	0,263

In Tab. 2 sind für drei Ventilschichten die Mittelwerte der Oxydmengen je Quatratzentimeter nach den verschiedenen Lösungsverfahren zusammengestellt. Dabei nimmt in der Reihenfolge der Aufzählung die Formierspannung zu. Die angegebene Oxydmenge kann in Schichtdicke umgerechnet werden.

Aus diesen Werten ist ersichtlich, daß — abgesehen von geringen methodischen Fehlern — die ermittelte Oxydmenge vom Verfahren unabhängig ist.

Wird die Extraktion mit dem beschriebenen Lösungsmittelgemisch nicht in der Siedehitze, sondern bei tieferer Temperatur vorgenommen, so ergibt sich z. B. bei 85° C für die untersuchten Schichten annähernd die doppelte Extraktionszeit. Bei dieser Temperatur lösen sich anfangs dünne Oxydflitter vom Trägermetall ab. Die Bestimmung des ungelösten Oxydrückstands ergibt je nach Filtrationsgeschwindigkeit sehr unterschiedliche Werte, die jedoch zu den theoretisch berechneten Oxydmengen stets zu tief liegen und zum Teil nur wenige Prozente davon ausmachen. Verbleiben die Oxydflitter weitere Minuten in dem Extraktionsgemisch, so lösen sie sich auch bei dieser Temperatur vollkommen auf. Die abgetragene Oxydmenge zeigt gegenüber den in der Tab. 2 angegebenen Werten keine periodische Abweichung und ist in Tab. 3 festgehalten.

Tabelle 3

Untersuchte Probe	Gewichtsverlust (mg/cm²) in 85° C erhitzter CrO_3—H_3PO_4-Lösung
1	0,220
2	0,245
3	0,270

Die bisher untersuchten Ventilschichten wurden lediglich einer normalen Trocknung unterzogen. Daher könnte die Menge des locker

strukturierten Aluminiumoxyds wesentlich größer sein, als die durch erhöhte Temperatur behandelte Oxydschicht, da die Eigenschaften der Aluminiumoxyde zum Teil temperaturabhängig sind. Wurde z. B. die Probe 3 bei 550° C 75 min getempert, so wurde durch das Chromsäure-Phosphorsäure-Gemisch wieder 0,271 mg/cm² Oberfläche abgelöst, bis die Gewichtskonstanz eintrat. Dies ist der gleiche Wert, der auch bei der nichtbehandelten Schicht erhalten worden ist. Die höchste Temperatur, der eine geschlossene Deckschicht auf dem Trägermetall ausgesetzt werden kann, liegt wenig unterhalb der Schmelztemperatur des Trägermetalls. Nach dieser Behandlung löste das Chromsäure-Phosphorsäure-Gemisch die Oxydhaut ebenfalls restlos, ohne daß in der Brom-Methanol-Lösung ein Rückstand vorhanden war. Für diese höher getemperten Folien verlängerte sich zwar die Extraktionszeit; der Abtragungsverlauf war jedoch der gleiche wie bei einer nichtbehandelten Folie.

Folgerungen

Der Nachweis unterschiedlich löslicher Oxyde läßt sich auch durch die Röntgenanalyse nicht erbringen, da nach Angaben von Altenpohl kein Unterschied in der Struktur des in Chromsäure-Phosphorsäure-Lösung löslichen Oxyds und dem unlöslichen Oxyd gefunden wird. Es ist bekannt, daß verschiedene Eigenschaften des γ-Aluminiumoxyds von der Herstellungsweise und der Bildungstemperatur abhängig sind. Von Fricke[6] wurden auch erhebliche Unterschiede in der Lösungswärme nachgewiesen.

Aus den Überlegungen ist die Möglichkeit einer sukzessiven Ablösung bestimmter Oxydtypen wahrscheinlich. Die diskutierten Werte zeigen jedoch, daß das Lösungsmittelgemisch aus Chromsäure und Phosphorsäure für diese spezielle Abtragung nicht allgemein angewandt werden kann.

Eine Trennung könnte besonders bei Stabilitätssprüngen durchführbar sein. Da jedoch die elektrolytisch erzeugten Oxydschichten — und insbesondere die hier untersuchten Ventilschichten — kontinuierlich wachsen, so muß ein solches Trennungsverfahren stets eine gewisse Unsicherheit in sich tragen, wenn es sich um die gleiche Grundmodifikation handelt.

Zusammenfassung

Aus dem Unterschied zwischen kapazitiv und chemisch bestimmten Schichtdicken des Aluminiumoxyds auf Aluminium wurde gefolgert, daß verschieden wirksame Teilschichten vorhanden sind. Die von Altenpohl angegebene sukzessive Ablösung der Oxydschichten der unterschiedlich löslicheren Oxydstrukturen wurde überprüft mit dem Ziel, eine Übertragung des Verfahrens auf sämtliche Ventilschichten zu ermöglichen. Bei den unter 1 μ starken Schichtdicken der angegebenen

Herstellungsart führte das Lösungsverfahren nicht zum Ziele, d. h. es wurde ebenfalls das stabilere — für das Dielektricum notwendige — Oxyd gelöst.

Für wertvolle Hinweise bin ich Herrn Ing. Th. Galli zu Dank verpflichtet.

Literatur

[1] Altenpohl, D.: Vortrag a. d. Jahreskongreß des Inst. of Radio Engineers, New York: Wiss. Veröff. d. Aluminium-Walzwerke, Singen-Hohentwiel 1954. — [2] Baumann, W.: Z. Physik **111**, 708 (1939). — [3] Edwards, J. D.: Proc. Amer. Soc. Testing Mater. **40**, 960 (1940). — [4] Fischer, H.: Z. angew. Chem. **49**, 493 (1936). — [5] Fischer, H.: Aluminium **19**, 358 (1937). — [6] Fricke, R.: Z. Naturforsch. **1**, 649 (1946). — [7] Hahn, G.: Metalloberfläche **12**, 170 (1958). — [8] Herrmann, W.: Wiss. Veröff. Siemens-Werke, Werkstoffsonderheft **1940**, 188. — [9] Holik, L., u. H. Nowotny: Metall **11**, 737 (1957). — [10] Mahl, H.: Korrosion u. Metallschutz **17**, 1 (1941). — [11] Ochotin, W. P., u. N. N. Subareva: Zavodskaja Laborat. **4**, 48 (1935); vgl. Chem. Zbl. **107** I, 2150 (1936). — [12] Pollack, A.: Metall **11**, 754 (1957). — [13] Schenk, M.: Werkstoff Aluminium und seine anodische Oxydation, S. 946. A. Francke AG., Bern 1948. — [14] Werner, O.: diese Z. **121**, 385 (1941). — [15] Wiederholt, W., V. Duffek u. A. Vollmer: Korrosion u. Metallschutz **18**, 37 (1942).

Dr. G. Hahn, Freiberg (Sachsen), Straße der Einheit 2

Chemical Laboratories, Andhra University, Waltair, South India

Colorimetric Estimation of Zirconium with Nitroso R-Salt

By

V. Gopalakrishna and Bh. S. V. Raghava Rao

With 3 Figures in the Text

(Eingegangen am 8. Juli 1958)

Zirconium complexes with nitroso naphthols have been utilised in colorimetric estimation of the metal with success[1]. The present communication describes a method for the colorimetric estimation of zirconium with nitroso R-salt, in presence of moderate quantities of thorium, rare earths, uranium etc., as little as 0.65 μg/cm^2 (Sandell[4]) of the metal may be detected.

Experimental

Reagent Solution. The reagent used was a B.D.H. sample (A. R.). A solution of $1.768 \cdot 10^{-3}$ M was employed.

Zirconium Solution. $1.768 \cdot 10^{-3}$ M solution of zirconyl chloride was prepared from pure sample available in the laboratory[3].

Instruments. Beckman model DU quartz spectrophotometer with a set of corex glass cells of 10 cm optical path was used. The sources of light were a tungsten filament lamp over 350 mμ and a hot cathode hydrogen lamp below this wavelength.

p_H-Measurements were made on a Beckman model G p_H meter with a glass electrode.

It has been observed that maximum complexation occurs at p_H 2.0, where the precipitation of the complex is also rapid. In presence of 0.01 percent gelatin however, the suspension is stable for over 48 hours. At p_H 1.0 the complex dissociates appreciably, but no precipitation takes place for the first 60 minutes during which period the absorption of the complex also remains constant.

Optimum Wavelength. The spectral characteristics of the reagent and complex are shown in Fig. 1. The complexation involves a bathochromatic shift of the absorption maximum of the reagent by about 35 mμ.

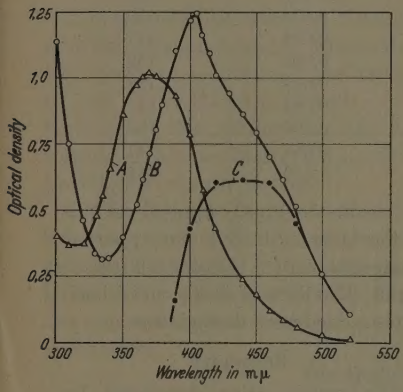

Fig. 1

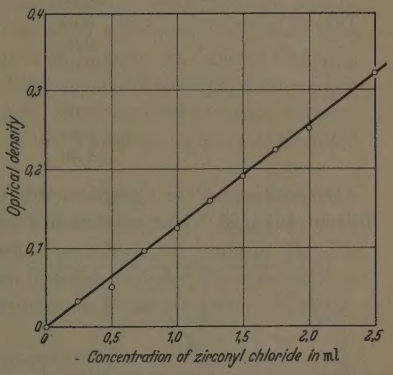

Fig. 2

Fig. 1. Absorption characteristics of reagent and complex at p_H 2.0 in 0.01% gelatin. *A* = Reagent, 1.667 mg per 24 ml; *B* = Complex from 1.667 mg of reagent and 1.588 mg of ZrO_2 in 25 ml; *C* = Same concentrations of complex: reagent as standard

Fig. 2. Beer's law plot for the complex

The absorption of the reagent and complex changes rapidly between 460 and 400 mμ, the region of maximum transmission difference between the reagent and the complex. However, the absorption of the complex with reference to the reagent remains sensibly constant between 460 and 420 mμ, which has been utilised in the estimation of the metal.

Beer's Law Plot of the Zirconium Complex: 2.5 ml of the reagent solution was complexed with different amounts of the zirconium in 0.01 percent gelatin in a total volume of 25 ml at p_H 2.0. The densities of the resulting suspensions were measured at 450 mμ against reagent and shown in Fig. 2. BEER's law is also obeyed at other wavelengths in the region 460 to 420 mμ.

Interferences: The table gives the interference of thorium, rare earths, uranium, tin, titanium and iron. The metals are added as their chlorides.

50 times excess of ThO_2, 25 times of U_3O_8, 160 times of rare earth oxides are tolerated. 40 μg of TiO_2 and 50 μg of Fe_2O_3 are also tolerated. If the ferric iron is reduced the limit of tolerance rises to 1.45 mg i.e., 10 times of that of zirconium.

Table. *Interferences in the Estimation of Zirconium* (Zirconium taken 147 mg)

Oxide added	Amount in mg	Optical density at 450 mμ	Amount of zirconia found in μg
ThO_2	7.30	0.084	147
	14.60	0.097	164
U_3O_8	3.40	0.084	147
	6.80	0.071	120
Rare earth oxides	24.00	0.085	147
	48.00	0.072	120
TiO_2	0.04	0.084	147
	0.08	0.093	158
SnO_2	0.05	0.092	158
Fe_2O_3	0.05	0.084	147
	0.08	0.108	180
FeO	1.45	0.083	147
	2.90	0.149	252

Composition of the Complex. Job's method[2] (Fig. 3) applied to this system at p_H 2.0 and in 0.01 per cent gelatin indicated the apparent composition of 3 : 2 of ZrO_2 to reagent. The form of Job's curve indicates a moderate dissociation.

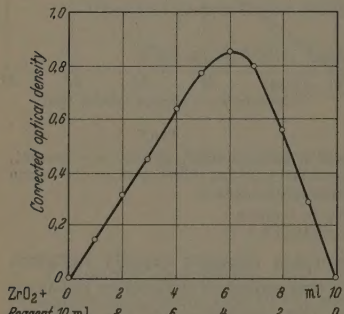

Fig. 3. Job's method of continuous variations in 0.01% gelatin, p_H of solution: 2.0, wavelength: 450 mμ

Summary

The orange color developed by zirconyl salts with nitroso R-salt was utilised for the development of a new colorimetric method for the estimation of the element. 0 065 μg/cm^2 of the metal may be detected. The method is also applicable in the presence of moderate quantities of thorium, rare earths and uranium.

References

[1] Bellucci, I., and G. Savoia: Atti Congr. naz. Chim pura appl., I. Congr., Roma **1923**, 483; cf. Z. analyt. Chem. **66**, 55 (1925) — [2] Job, P.: Ann. Chimica **9**, 113 (1928). — [3] Rao, C. Laxmana, M. Venkataramanayya and Bh. S. V. Raghava Rao: J. Sci. Ind. Res. **10** B, 152 (1951). — [4] Sandell, E. B.: Colorimetric Determination of Traces of Metals, Intersci. Publ., New York 1950, 2nd edit., p. 49.

Prof. Dr. Bh. S. V. Raghava Rao, Chemical Laboratories, Andhra University, Waltair, South India

Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Universität Göttingen

Die photometrische Bestimmung des Kupfers mit Violursäure

Von
MAX ZIEGLER

Mit 2 Textabbildungen

(Eingegangen am 17. Juli 1958)

5-Isonitrosobarbitursäure, Violursäure genannt, bildet farbige Alkali- und Erdalkalimetallsalze. Ebenfalls die Salze der Ionen Co^{2+}, Cu^{2+} und Fe^{2+} zeichnen sich durch hohe Farbintensitäten aus. Aus diesen Gründen ist von H. v. HAHN u. Mitarb.[1] Violursäure zur Sichtbarmachung von Kationen in chromatographischen Zonen, darunter des Cu^{2+}-Ions benutzt worden. Es können hierbei 0,3 μg Cu^{2+} an der Ausbildung eines gelbbraunen Farbflecks erkannt werden.

Im Anschluß an Arbeiten über die Verwendung der Violursäure zum Nachweis und zur Bestimmung von Palladium[2] wurde die Reaktion auch mit Kupfer(II)-Salz näher untersucht. Im schwächer saurem Bereich bildet sich in Wasser mit gelber Farbe lösliches Kupfer(II)-violurat aus, das sich erst aus konzentrierteren Lösungen in Form olivgrüner Kristalle abscheidet.

Die Meßbedingungen

Das Spektrum der wäßrigen Kupfervioluratlösung bei dem p_H-Wert 4,5 ist in Abb. 1 wiedergegeben. Bei diesem p_H-Wert wird die maximale Extinktion bei

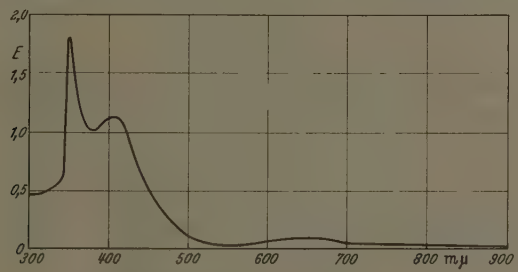

Abb. 1. Absorptionsspektrum wäßriger Kupfervioluratlösung

415 mμ erreicht. Dieses Absorptionsmaximum haben wir bei allen weiteren Messungen benutzt. Im p_H-Bereich 4,5—5,5 ist, wie weitere Untersuchungen ergeben haben, eine Konstanz der Messungen erzielbar, die im Bereich der üblichen photometrischen Genauigkeit liegt. Um konstante p_H-Bedingungen für die photometrische

Untersuchung zu erzielen, setzen wir den Probelösungen Salzsäure zu, alsdann wird nach Zusatz von Violursäurelösung mit Natriumcarbonatlösung bis zur deutlichen Gelbfärbung (zweckmäßig aus der Bürette) neutralisiert und schließlich mit Pufferlösung versetzt, entsprechend folgender Reihenfolge der Zusätze:

20 ml 0,5%ige wäßrige Violursäurelösung,
10 ml 1 n Salzsäure,
15%ige Na_2CO_3-Lösung bis zur deutlichen Gelbfärbung (p_H 2,5),
10 ml Pufferlösung.

Störende CO_2-Entwicklung während der Messung ist leicht zu verhindern, sofern man die nicht aufgefüllten Meßkolben durch Ansetzen des Vakuumschlauchs an die Kolbenmündung etwa 30 sec evakuiert.

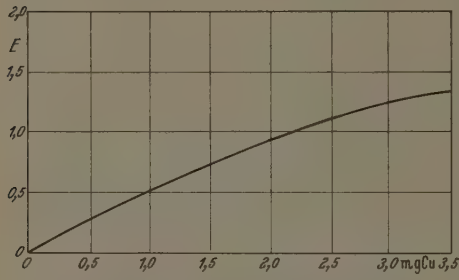

Abb. 2. Eichkurve für die Bestimmung des Kupfers

Die nach dieser Arbeitsweise aufgestellte Eichkurve für die Kupferbestimmung (siehe Abb. 2) erfüllt nicht das Lambert-Beersche Gesetz, ist jedoch durch 10—15 Punkte genügend sicher und reproduzierbar aufzustellen. Die Färbung bleibt 4 Std lang konstant. Zur Erzielung einer höheren Stabilität fügt man 2 ml 4%iger Lösung von Polyviol W 28/02 (Wacker) zum Ansatz hinzu.

Die Spezifität der Reaktion

Da Violursäure zum chromatographischen Nachweis der Alkalimetalle benutzt wird, war die Nachprüfung ihres etwaigen Einflusses auf das Meßergebnis notwendig.

Natrium. Es wurde wie unter den allgemeinen Meßbedingungen (siehe oben) verfahren, wobei neben steigenden Mengen an Natriumchlorid gemessen wurde: Einsatz 2,0 mg Cu, theoretische Extinktion 0,920. Die Tab. 1 zeigt, daß bis zum Verhältnis Cu : Na = 1 : 1500 richtige Werte erhalten werden.

Kalium (als KCl) stört ebensowenig wie Natrium (siehe Tab. 2) bis zum Grenzverhältnis von Cu : K = 1 : 1250.

Magnesium (als $MgCl_2$) darf bis zum Verhältnis Cu : Mg = 1 : 1500 zugegen sein (Tab. 3).

Mangan (als $MnCl_2$) stört nicht, sofern bis 100 mg Mn zugegen sind; Cu : Mn = 1 : 50.

Eisen (als $FeCl_3$) beeinflußt die Messung erst, wenn mehr als 3 mg Fe anwesend sind, sofern 2 ml 10%iger Kaliumfluoridlösung zugesetzt werden.

Aluminium (als $AlCl_3$) stört die Reaktion bis zu 200 mg Al nicht.

Nickel (als $NiCl_2$) beeinflußt die Reaktion erst ab 50 mg Cd; Cu : Ni = 1 : 25.

Cadmium (als $CdCl_2$) stört von Mengen ab 550 mg Cd; Cu : Cd = 1 : 250.

Blei (als $Pb[NO_3]_2$) hat bis 200 mg Pb keinen Einfluß auf die Messung.

Kobalt (als $CoCl_2$) stört in Mengen ab 0,35 mg.

Tabelle 1

mg Na	Extinktion
1	0,925
2	0,920
4	0,920
20	0,920
40	0,920
80	0,910
200	0,920
1000	0,925
2000	0,915
3000	0,920
5000	0,940

Tabelle 2

mg K	Extinktion
1	0,920
2,5	0,915
5	0,925
50	0,920
100	0,920
250	0,920
500	0,915
1000	0,920
2500	0,920
5000	Trübung

Tabelle 3

mg Mg	Extinktion
2	0,920
100	0,915
1000	0,920
2500	0,925
3000	0,920
4000	0,900
5000	0,860

Die Anwendung des Verfahrens

Gemäß den obengenannten Spezifitäten eignet sich das Verfahren besonders zur Untersuchung von Leichtmetall-Legierungen. Legt man eine Einwaage von 200 mg Al zu Grunde, so lassen sich Cu-Gehalte von 0,25% genügend genau bestimmen, wenn das Endvolumen 100 ml ausmacht und bei 10 mm Schichtlänge gemessen wird. Schichtlängen von 50 mm liefern für 0,025% Cu die Extinktion 0,12; geringe Materialeinwaagen erlauben auch die Messung von Cu-Gehalten zwischen 1 und 10%.

Arbeitsvorschrift für die Untersuchung von Leichtmetall-Legierungen

Die Legierung wird in wenig verdünnter Salzsäure gelöst. Man oxydiert durch Erwärmen mit 5—10 Tropfen konzentrierter Salpetersäure. Dann bringt man die Probelösung mit Wasser auf ein bekanntes Volumen (250 ml) und pipettiert einen Anteil (50 ml) der Lösung in einen Meßkolben von 100 ml Inhalt. Nach Zusatz von 20 ml 0,5%iger Violursäurelösung fügt man aus einer Bürette unter Umschütteln 15%ige Lösung von Natriumcarbonat zu, bis die Probelösung schwach gelb gefärbt ist. Nach weiterem Zusatz von 10 ml Pufferlösung und 2 ml 10%iger Kaliumfluoridlösung evakuiert man kurz zur Entfernung störender Kohlensäure und kann alsbald messen. Dies erfolgt bei 415 mμ am besten mit einem Spektralphotometer. Die Färbung bleibt 4 Std unverändert.

Reagentien

1. Violursäurelösung: 5 g Violursäure werden unter Erwärmen in etwa 400 ml Wasser gelöst. Man füllt auf 1 l auf.
2. 15%ige wäßrige Lösung von Na_2CO_3, p. a.

3. Pufferlösung: 120 g Ammoniumacetat, p. a.
50 g Natriumacetat, p. a.
10 ml Eisessig, p.a.
350 g Wasser.
4. 10%ige Lösung von Kaliumfluorid (Riedel-De Haën).

Nach dieser Vorschrift wurden verschiedene Leichtmetall-Legierungen untersucht (Tab. 4).

Tabelle 4. *Beleganalysen* (Zusammensetzung)

Analysenprobe	Al %	Mg %	Si %	Mn %	Fe %	Ni %	Ti %	Zn %	Cu gegeben %	Cu gefunden %
Dujardin 10/2	Rest	0,49	0,45	0,67	0,44	—	—	—	3,89	3,85
Dujardin 15/2	Rest	1,57	0,28	—	0,39	2,06	0,013	—	4,16	4,20
Leichtmetall-Industrie	Rest	0,59	0,69	0,57	0,54	—	—	0,49	0,38	0,375
Leichtmetall-Industrie	Rest	2,48	0,33	0,42	0,44	—	—	4,84	0,75	0,75

Zusammenfassung

Es wird ein photometrisches Verfahren zur Bestimmung von Kupfer in Leichtmetall-Legierungen mittels Violursäure beschrieben, das sich als Schnellverfahren zur Bestimmung von Kupfergehalten von 0,02 bis 10% Cu eignet. Nickelgehalte bis 4% stören die Bestimmung nicht. Die Messung kann sofort oder nach längerer Zeit erfolgen.

Herrn Prof. Dr. O. Glemser, Direktor des Anorganisch-chemischen Instituts, danke ich für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit durch Institutsmittel. Der techn. Assistentin, Frl. U. Hartje, danke ich für die unermüdliche Hilfe bei der analytischen Arbeit.

Literatur

[1] v. Hahn, H., E. Sorkin u. H. Erlenmeyer: Experientia (Basel) **7**, 258 (1951); vgl. diese Z. **136**, 283 (1952). — Erlenmeyer, H., H. v. Hahn u. E. Sorkin: Helv. chim. Acta **34**, 1419 (1951); vgl. diese Z. **137**, 123 (1952/53). — [2] Ziegler, M., u. O. Glemser: Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1152, 1515; vgl. diese Z. **154**, 441, 442 (1957).

Dr. Max Ziegler, Anorganisch-chemisches Institut der Universität Göttingen, Hospitalstraße 8—10

Department of Chemistry, Andhra University, Waltair (India)

Ferrimetric Determination of Phosphite Catalysis by Palladium Chloride

By
G. Gopala Rao and G. Somidevamma

(Eingegangen am 22. Juli 1958)

Sieverts and Major[2] have stated that ferric salts do not interact with phosphorous acid even after several hours of boiling on the water bath. We have now made the interesting observation that the reaction occurs on the boiling water bath, if a trace of palladium chloride is used as a catalyst. Experiments have been made to ascertain the conditions under which phosphite can be oxidized to phosphate stoichiometrically with ferric alum according to the equation

$$H_3PO_3 + Fe_2(SO_4)_3 + H_2O = 2\,FeSO_4 + H_2SO_4 + H_3PO_4.$$

The reaction has been utilized for the volumetric determination of phosphite through the titration of the resulting iron(II) with a standard solution of sodium vanadate using diphenyl benzidine as indicator.

Experimental

Solutions Required

Potassium Phosphite Solution. An approximately 0.025 M solution of potassium phosphite has been prepared from a sample suplied by E. Merck and tested to be free from hypophosphite. The solution has been standardized by the method of Gopala Rao and Bhaskara Rao[1] with a standard solution of potassium dichromate. About 10 ml of the phosphite solution is mixed with 10—15 ml of a decinormal solution of potassium dichromate, and 20 ml of 5 N sulphuric acid and 2.0 ml 5% silver sulphate in concentrated sulphuric acid. The mixture is diluted to 50 ml and heated on a boiling water bath for one hour. It is then cooled and the unreacted dichromate titrated against a standard iron(II) solution using diphenyl benzidine as indicator. The usual indicator correction prescribed for the reverse titration is applied.

Ferric Alum Solution. An approximately 0.025 M solution of ferric alum is prepared in 0.25 N sulphuric acid. An A.R. sample supplied by B.D.H. has been used for the purpose. The solution is standardized by reduction in a Jones reductor and titrated with a standard solution of sodium vanadate.

Analytical Procedure

After the mixture of ferric alum and phosphite has been heated with and without the palladium catalyst, it is cooled and the iron(II) formed is titrated with a standard solution of sodium vanadate, using diphenyl benzidine as indicator. Potassium permanganate, or dichromate cannot be used for the titration of

iron(II) in the presence of phosphite, because the phosphite also reacts with these oxidants through an induced reaction. Experiments have shown that phosphite does not interfere in the vanadametric titration of iron(II).

Influence of Sulphuric Acid Concentration

Preliminary experiments have shown that there is no reaction between phosphite and iron(III) either in the cold or at the temperature of boiling water bath in the absence of a catalyst, under all concentrations of sulphuric acid tried upto 1 N. It has been observed that the oxidation of phosphite by iron(III) is greatly accelerated by a trace of palladium chloride. Even in the cold the oxidation of phosphite has been observed to occur to the extent of ten per cent, in one hour; while at the temperature of the boiling water bath the oxidation is complete in ten minutes in 0.25 N H_2SO_4. The following experiments have been made to ascertain the optimum concentration of sulphuric acid necessary for the speediest oxidation of phosphite. They have been conducted as follows:

Table 1

Time of heating: 10 minutes; amount of phosphite taken = 0.1170 millimoles

Overall concentration of H_2SO_4 in normality	Amount of phosphite reacted in millimoles
0.10	0.1171
0.15	0.1171
0.20	0.1171
0.25	0.1171
0.30	0.1137
0.40	0.1033
0.50	0.0850
0.60	0.0812
0.80	0.0406
1.00	0.0163
1.60	0.0081
2.00	0.0047

Table 2

Amount of phosphite taken = 0.1170 millimoles

Time in minutes	Amount of phosphite reacted in millimoles
15	0.0850
20	0.0870
30	0.0871
45	0.0880

5.0 ml of the phosphite solution is mixed with 10.0 ml ferric alum solution, 1.0 ml of 0.1% palladium chloride solution and the requisite amount of sulphuric acid and the mixture made up to 50 ml. The mixture is heated in a flask fitted with a Bunsen valve on a boiling water bath for 10 minutes. It is then cooled and the resulting iron(II) titrated with a standard sodium vanadate solution (about 0.05 N) after adding sufficient sulphuric acid to bring up the overall concentration to 1 N. 5.0 ml syrupy phosphoric acid is also added. The results are recorded in Table 1.

It is seen from these results, that the catalysed oxidation of phosphite by iron(III) proceeds rapidly in the range 0.1 N to 0.25 N of sulphuric acid. As the concentration of acid is increased beyond 0.25 N, a retardation of the reaction is observed.

The following experiments have been made in 0.5 N sulphuric acid to ascertain the time required for the reaction to be completed at the temperature of the boiling water bath. The results are recorded in Table 2. They show that phosphite is not completely oxidized

even after heating for 45 minutes on the boiling water bath in the presence of the palladium catalyst.

In view of this, further experiments have been made in 0.1 N sulphuric acid medium. The results recorded in the Table 3 show that phosphite is completely oxidised by heating with an excess of iron(III) for 5 minutes on a boiling water-bath in 0.1 N sulphuric acid medium.

Table 3
Amount of phosphite taken = 0.1170 millimoles

Time in minutes	Amount of phosphite oxidised in millimoles
5	0.1170
10	0.1170
15	0.1170
20	0.1170
30	0.1170
40	0.1170
60	0.1170

The following experiments have been made in 0.1—0.2 N sulphuric acid medium to ascertain the minimum concentration of iron(III) necessary to effect the speedy oxidation of phosphite. From the data (Table 4), it will be seen that the amount of iron(III) should be at least twice the stoichiometric quantity required for the oxidation of phosphite to phosphate.

Table 4
Amount of phosphite taken = 0.1170 millimoles; time of heating 10 min

$Fe_2(SO_4)_3 : K_3PO_3$	Amount of phosphite oxidized in millimoles
1:1	0.1067
1:2	0.1171
1:3	0.1171
1:4	0.1171

A large number of determinations of phosphite have now been made by the above procedure, keeping the sulphuric acid concentration at 0.1—0.2 N. A selection of the results given in Table 5 show that the volumetric determination of phosphite through oxidation with iron(III) is quite satisfactory within $\pm 0.10\%$.

Table 5
Ferrimetric Determination of Phosphite

Phosphite taken in millimoles	Phosphite found in millimoles
0.1168	0.1170
0.1190	0.1192
0.1284	0.1284
0.1640	0.1642
0.1874	0.1875
0.1984	0.1985
0.2109	0.2110
0.3046	0.3048
0.3280	0.3281

Summary

1. It has been found that the reaction between phosphite and iron(III) is remarkably catalysed by a trace of palladium chloride at the temperature of the boiling water bath. The concentration of sulphuric acid exerts a critical influence on this catalysed reaction. There is a considerable retardation of the reaction from above 0.25 N sulphuric acid.

2. The palladium catalysed reaction between phosphite and iron(III) is employed for the volumetric determination of phosphite.

An aliquot volume of the phosphite solution is heated on a boiling water bath for 10 minutes with about twice the stoichiometric quantity of ferric alum solution, keeping the sulphuric acid concentration at about 0.1—0.2 N, and adding one ml of 0.1% palladium chloride solution for a total volume of 50 ml. The mixture is cooled, acidified to about 1.0 N and the iron (II) formed titrated with a standard solution of sodium vanadate (about 0.05 N) after adding 5 ml of syrupy phosphoric acid. Amounts of phosphite from 0.1 to 0.3 millimoles can be determined with a precision of $\pm$ 0.1 per cent.

In conclusion one of the authors, Mrs. G. Somidevamma desires to thank the Ministry of Education, Government of India, for the award of a Research Fellowship, which has enabled her to take part in this investigation.

References

[1] Rao, G. Gopala and K. Bhaskara Rao: Z. analyt. Chem. **150**, 333 (1956). — [2] Sieverts, A., and M. Major: Z. anorg. allg. Chem. **64**, 29 (1909).

Prof. G. Gopala Rao, Dr. Sc., Department of Chemistry, Andhra University, Waltair (India)

Department of Inorganic and Analytical Chemistry, Jadavpur University, Calcutta (India)

β-Aminopicolinic Acid as a Reagent for the Gravimetric and Volumetric Estimation of Palladium

By

A. K. Majumdar and S. P. Bag

(Eingegangen am 28. Juli 1958)

Recently Majumdar and Sen Gupta[1] have shown that picolinic acid and quinaldinic acid can be used as reagents for the gravimetric, cyanometric and complexometric estimations of palladium. Pyridine monocarboxylic acids behave as monoamino-acids, exhibiting ampholytic character. Introduction of one amino-group in the pyridine monocarboxylic acid increases its basicity. Due to this increased basicity, β-aminopicolinic acid finds its application for the successful quantitative precipitation and gravimetric estimation of palladium from solutions with an acidity of 1.0 N with respect to hydrochloric acid up to a p_H of 12.5, while most of the other ions including the platinum metals remain in solution. Palladium may be suggested to form with the reagent a complex of the type $Pd(C_6H_5O_2N_2)_2$.

Copper interferes with the estimation of palladium. This effect of copper is, however, eliminated by complexing it with EDTA and precipitating palladium at and above p_H 3. Silver ion which precipitates along

with the palladium at a low p_H remains in solution as the p_H is raised to about 7.0. The reagent thus appears to be highly selective for palladium under the conditions stated.

For its volumetric estimation, the palladium complex after separation is dissolved on slight warming in alkaline potassium cyanide solution; the excess cyanide is then back titrated with standard silver nitrate solution.

Experimental

Reagents and Standard Solutions

Chemicals used were all of A.R. qualitiy. Solution of palladium was prepared from palladium chloride (Johnson & Matthey) and was standardised gravimetrically as the palladium dimethyl glyoxime complex.

β-Amino-picolinic acid[2] was prepared by the oxidation of 8-hydroxy quinoline and was purified by crystallisation from water. A 1% (w/v) aqueous solution of the reagent (m.p. 210°C) was prepared to be used as precipitant.

A solution of silver nitrate was prepared by dissolving weighed amount of it in water. This was then standardised gravimetrically by determining as chloride the amount of silver per ml of the solution.

A solution of potassium cyanide was prepared by dissolving weighed amount of it in water and was standardised by titration with the standard silver nitrate solution using potassium iodide as indicator.

A 5% (w/v) aqueous solution of potassium iodide was used as an indicator solution.

Standard solutions of other ions were prepared from their chlorides or nitrates and their strengths per ml were determined by the standard procedures.

p_H-Measurements were made with a Cambridge p_H indicator.

Composition of the Palladium Complex

A known amount of palladium solution was taken and precipitated by the method mentioned under "Effect of p_H". The precipitate, after filtration and washing, was dried at 110° C to a constant weight. A weighed portion of the precipitate was then digested with fuming nitric acid and then with a mixture of sulphuric and perchloric acids. The dried mass was dissolved in a little conc. hydrochloric acid and diluted with water to about 100 ml to adjust the acidity to about 0.25 N. From this solution the palladium content of the complex was determined by dimethyl glyoxime.

Thus the palladium complex was found to have the composition $Pd(C_6H_5O_2N_2)_2$ (% Pd calc. 28.02; found 28.017).

Gravimetric Determination

Effect of p_H

A few ml of the standard palladium solution were taken and diluted to about 100 ml with water. p_H of the solution was then adjusted so that the acidity, with respect to hydrochloric acid, was not above 1 N. Sufficient reagent solution (5 to 10 ml of the reagent were required for every 10 mg of palladium) was added and the solution was boiled vigorously for 5 minutes. The precipitate formed was allowed to settle, filtered through a weighed sintered glass or gooch crucible, washed well with water, dried at 110° C, and weighed.

It was thus found that palladium was quantitatively precipitated from solutions with an acidity of 1.0 N as well as from solutions where the p_H was as high as 12.5 (see Table 1).

Table 1
Pd taken = 6.45 mg

Acidity or p_H	Weight of complex mg	Pd found mg
2.0N	19.20	5.38
1.0N	23.00	6.44
1.0	23.00	6.44
3.1	23.20	6.51
5.8	23.00	6.44
7.4	23.00	6.44
8.5	22.80	6.39
12.1	23.00	6.44
12.5	22.80	6.39

Effect of Various Ions

A solution of palladium with the ion or ions under investigation was made up to about 100 ml with water and the palladium of the solution was precipitated and determined according to the method described above. The interference of copper ion was eliminated by complexing it with sufficient quantity of EDTA. The p_H in this case was maintained above 3 to keep the EDTA in solution and the palladium was precipitated from the boiling hot solution. Interfering effect of silver was eliminated by maintaining the p_H of the solution at or above 7.0, at which silver ion remained in solution. The results are given in Table 2.

Volumetric Determination

The palladium complex after precipitation, filtration, and washing with hot water was transferred with water into a conical flask containing 5 ml of 1:1 ammonia (sp.gr. 0.888). The mixture after dilution to about 100 ml with water was mixed with a measured excess of the potassium cyanide solution, which on slight warming dissolved the precipitate. After the addition of 2 ml of the potassium iodide solution, the excess of the cyanide was back titrated with standard silver nitrate solution. The results are given in Table 3. 3 to 20 mg of palladium were determined in this way.

Summary

β-Aminopicolinic acid has been used successfully as a very selective reagent for the precipitation of palladium as $Pd(C_6H_5O_2N_2)_2$ from solutions 1.0 normal with respect to hydrochloric acid as well from solutions where the p_H is 12.5, covering almost the whole p_H range. Ions of all the common elements and the platinum metals, except copper, do not interfere. The influence of copper is easily eliminated by masking it with EDTA.

A useful and rapid method for the estimation of palladium volumetrically based on the solubility of palladium aminopicolinate complex in potassium cyanide solution has been described.

Table 2

Pd taken mg	Ions	added mg	Weight of complex mg	Pd found mg
6.45	Pb^{2+}	100	23.00	6.44
	Hg^{2+}	50		
12.90	Cd^{2+}	100	46.20	12.94
	Bi^{3+}	100		
19.35	As^{3+}	120	69.20	19.38
	Sb^{3+}	120		
	Sn^{4+}	120		
6.45	PO_4^{3-}	100	23.00	6.44
	AsO_4^{3-}	150		
6.45	Al^{3+}	100	23.20	6.51
	Cr^{3+}	100		
6.45	Fe^{3+}	100	23.00	6.44
12.90	Zn^{2+}	150	46.00	12.88
	Mn^{2+}	100		
	Co^{2+}	100		
	Ni^{2+}	100		
12.90	Ca^{2+}	120	46.20	12.94
	Ba^{2+}	120		
	Sr^{2+}	120		
	Mg^{2+}	120		
6.45	MoO_4^{2-}	100	22.80	6.39
	WO_4^{2-}	120		
	VO_3^{1-}	80		
6.45	CrO_4^{2-}	150	23.20	6.51
12.90	Be^{2+}	150	46.20	12.94
	Th^{4+}	100		
	UO_2^{2+}	100		
6.45	Ti^{4+}	100	23.20	6.51
6.45	Zr^{4+}	100	23.00	6.44
6.45	Pt^{4+}	15	23.20	6.51
	Os^{4+}	20		
	Rh^{3+}	10		
	Ru^{4+}	10		
	Ir^{4+}	10		

Table 3

1 Pd = 4 KCN. 1 ml of M KCN soln. = 26.675 mg Pd. 7.95 ml of 0.025 M $AgNO_3$ soln. = 10 ml of 0.03975 M KCN soln. 1 ml of 0.03975 M KCN soln. = 1.06 mg Pd

Pd taken mg	0.03975 M KCN soln. added ml	$AgNO_3$ soln. consumed ml	0.03975 M KCN soln. consumed by Pd ml	Pd found mg
3.225	10	5.45	3.15	3.35
6.45	10	3.05	6.20	6.57
12.90	25	10.15	12.25	12.99
19.35	25	5.25	18.40	19.50
25.80	25	1.05	18.825	25.10

References

[1] Majumdar, A. K., and J. G. Sen Gupta: Z. analyt. Chem. **161**, 100, 104, 179, 181 (1958). — [2] Sucharda, E.: Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 1727 (1925).

Prof. Dr. A. K. Majumdar, Jadavpur University, College of Arts and Science, Calcutta-32 (India)

Aus dem chemischen Laboratorium der Versuchsanstalt der Metallwerk Plansee Aktiengesellschaft, Reutte/Tirol

Zur komplexometrischen Bestimmung von Uran(VI) mit ÄDTA und PAN-Indicator

Von

E. Lassner und R. Scharf

(Eingegangen am 30. Juli 1958)

Über Komplexverbindungen zwischen Uran und ÄDTA ist bereits mehrfach berichtet worden[1,2,5–8], und zwar bildet sowohl vierwertiges, als auch sechswertiges Uran Chelate mit ÄDTA.

Kinnunen u. Wennerstrand[6] bestimmen vierwertiges Uran durch Zugabe von ÄDTA im Überschuß und Rücktitration der überschüssigen ÄDTA-Menge mittels Thoriummaßlösung, wobei Xylenolorange als Indicator verwendet wird.

Alle weiteren genannten Autoren beschreiben die Komplexbildung zwischen Uranylionen mit ÄDTA. Sämtliche Arbeiten stimmen darin überein, daß der entstehende Komplex eine relativ geringe Stabilität aufweist und nur in einem engen p_H-Intervall beständig ist. Auf Grund spektralphotometrischer Messungen[7], sowie Hochfrequenztitrationen[5] wird eine Komplexzusammensetzung von UO_2^{2+} : ÄDTA = 2:1 angegeben.

Aus der bisher veröffentlichten Literatur ist zu entnehmen, daß es nur möglich ist, Uran auf komplexometrischem Wege entweder in vierwertiger Form durch Rücktitration oder in sechswertiger Stufe mit Endpunktsanzeige durch Hochfrequenz zu titrieren.

Cheng u. Bray[4] erwähnen, daß das von ihnen als metallspezifischer Indicator eingeführte PAN [1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol] mit Uranylionen eine rot gefärbte Verbindung bildet. Wie fast alle PAN-Metallkomplexe ist auch die Uranylverbindung in Wasser schwerlöslich. Nach einem Bericht von Cheng[3] ist die Stabilität dieser Verbindung bei p_H 10 außerordentlich hoch, was eine sehr selektive photometrische Uranbestimmung ermöglicht, bei der Fremdmetallionen durch ÄDTA-Zugabe maskiert werden können.

Unsere Versuche gingen dahin, die Existenz der oben erwähnten Uranyl-PAN-Verbindung zur Endpunktsanzeige bei der Titration von Uranylionen mit ÄDTA im p_H-Bereich von 4—5 auszunutzen.

Die geringe Wasserlöslichkeit des Indicatorkomplexes erforderte den Zusatz eines mit Wasser mischbaren, organischen Lösungsmittels. Da im allgemeinen die Komplexkonstanten in nichtwäßrigem Medium höher sind als im wäßrigen, ließ der Lösungsmittelzusatz gleichzeitig ein Ansteigen der Stabilität des Uranyl-ÄDTA-Komplexes erwarten.

Vorversuche bestätigten unsere Vermutung. Als Lösungsmittel wurde ein Gemisch von Äthanol und Wasser im Verhältnis 1:1 verwendet. Bei der Titration dieser auf 80° C erwärmten, uranylsalzhaltigen Lösung mit ÄDTA zeigte sich wohl ein gut sichtbarer Farbumschlag, jedoch lag der Verbrauch an ÄDTA-Maßlösung gegenüber dem berechneten zu hoch. Dies ließ auf noch zu geringe Stabilität des Uranyl-ÄDTA-Komplexes schließen, da erst ein Überschuß an ÄDTA imstande war, das an den Indicator gebundene Uranylion zu erfassen.

Wir gingen nun dazu über, einerseits ein Lösungsmittel mit ausgeprägtem organischem Charakter, nämlich Isopropanol, zu verwenden und andererseits das Verhältnis von Wasser zu Isopropanol zugunsten des Letzteren zu erhöhen.

Bei einem Gemisch von 2 Teilen Isopropanol und 1 Teil Wasser erhielten wir bereits recht befriedigende Resultate. Der Farbumschlag von Rot nach Gelb am Titrationsendpunkt war ausgeprägter, als bei dem Versuch mit Äthanol-Wassergemisch. Titrieren bei erhöhter Temperatur (etwa 80° C) erwies sich wegen der nicht sehr großen Reaktionsgeschwindigkeit als vorteilhaft.

Der Einfluß des p_H-Wertes stellte sich als beträchtlich heraus. Die besten Ergebnisse erzielten wir, wenn die wäßrige Uranyllösung vor dem Versetzen mit Isopropanol auf p_H 4,4 eingestellt wurde. Bei niedrigeren p_H-Werten war die Färbung des Indicatorkomplexes zu schwach, bei höheren nahm die Stabilität des Indicatorkomplexes zu, so daß Überverbrauche an Maßlösung verzeichnet wurden.

Als geeignete Puffersubstanz wurde Hexamethylentetramin verwendet; Essigsäure-Acetatpuffer erwies sich als ungeeignet.

Weitere Untersuchungen ergaben auch die Möglichkeit einer Bestimmung durch Rücktitration. Zu diesem Zweck wurde die Uranylsalzlösung mit einem Überschuß an ÄDTA-Maßlösung versetzt und mit Zink- oder Kupfermaßlösung bis zum Umschlag von Gelb nach Rot zurücktitriert.

Da die Bestimmung von sämtlichen, bei p_H 4,5 mit ÄDTA reagierenden Kationen gestört wird, suchten wir nach Möglichkeiten, diese Störung zu beheben. Es zeigten sich zwei Wege, die eine Bestimmung von Uranylion neben anderen Metallen ermöglichten.

Die erste Arbeitsweise besteht darin, daß man einen aliquoten Teil der Probe einmal ohne Zusatz von Isopropanol titriert, wobei Uran *nicht* mit erfaßt wird. In einem zweiten Teil führt man die Titration, wie oben beschrieben durch und erhält den Verbrauch für die Summe aller titrierbaren Ionen. Die Differenz der Verbrauche beider Titrationen entspricht dem Urangehalt.

Der zweite Weg ergibt sich aus der Fällbarkeit von Uranylionen mit Phosphat. Eine Lösung, die sowohl Kupfer als auch Uran enthält, wird mit ÄDTA und PAN als Indicator nach Zusatz der doppelten Menge Isopropanol bis zum Farbumschlag nach Gelb titriert. Nach Zusatz von Natriumphosphat, welches eine Ausfällung von Uranylphosphat zur Folge hat, wird die in Freiheit gesetzte Menge ÄDTA, die dem Uran proportional ist, mit Kupfermaßlösung zurückgemessen.

Lösungen und Reagentien

0,05 m ÄDTA-Lösung, hergestellt durch Auflösen von p.a. Titriplex Merck in Wasser; 0,05 m Uranylacetatlösung, hergestellt durch Auflösen von p.a. Uranylacetat in Wasser. Die genaue Gehaltsermittlung erfolgt durch gravimetrische Bestimmung des Urans als U_3O_8; Isopropanol; Hexamethylentetramin, fest; 0,1%ige alkoholische PAN-Indicatorlösung.

Arbeitsvorschrift

1. Die wäßrige, das Uranylsalz enthaltende Lösung wird durch Zugabe von verdünnter Salpetersäure auf p_H 2—3 gebracht und anschließend mit Hexamethylentetramin auf p_H 4,4 gepuffert. Man versetzt mit dem doppelten Volumen Isopropanol und erhitzt auf 80—90° C. Nach Zugabe von so viel Indicatorlösung, daß eine deutliche Rotfärbung entsteht, titriert man mit 0,05 m ÄDTA-Lösung. Knapp vor dem Erreichen des Endpunktes beginnt die rote Farbe zu verblassen. Man titriert so lange, bis die Lösung rein gelb ist, bzw. ein einfallender Tropfen keine Farbänderung mehr hervorruft.

Es ist vorteilhaft, in möglichst verdünnten Lösungen zu arbeiten, da die Eigenfarbe des Uranylions sonst den Indicatorumschlag schlecht erkennen läßt. Die obere Konzentrationsgrenze liegt bei 100 mg Uran/300 ml Lösung.

2. Für die Rücktitration gilt dieselbe Vorbehandlung der Lösung, wie für die direkte Titration. Nach Zugabe eines gemessenen Überschusses an ÄDTA-Maßlösung erhitzt man die Lösung auf etwa 90° C und titriert nach Indicatorzugabe mit Zinkmaßlösung bis zum Auftreten einer Rotfärbung. Sodann bringt man die Farbe der Lösung mit 1—2 Tropfen ÄDTA-Lösung auf rein Gelb.

3. Sind Kupfer, Nickel usw. in der Probelösung anwesend, so verfährt man zuerst nach 1 und titriert die Lösung auf rein gelben Farbton. Im Anschluß daran versetzt man mit genügend Natriumphosphatlösung, um alles Uranylion auszufällen. Die Lösung samt Niederschlag wird nun bis zum Umschlag nach Violett mit Kupfermaßlösung titriert. Der Verbrauch an Kupferlösung, umgerechnet auf ÄDTA, entspricht dem Urangehalt.

Ergebnisse

Die Tabelle zeigt eine Reihe von Titrationsergebnissen. Mit D bezeichnete Werte sind durch direkte Titration ermittelt, mit R bezeichnete durch Rücktitration und mit P bezeichnete durch Titration der nach der Phosphatfällung in Freiheit gesetzten ÄDTA-Menge mit Kupferlösung.

Tabelle

Titrationsart	0,05 m U-Lösung vorgelegt ml	U gegeben mg	Verbr. 0,05 m ÄDTA-Lösung ml	U gefunden mg	U Differenz mg
D	0,97	11,5	0,49	11,7	+ 0,2
R	0,97	11,5	0,48	11,5	0,0
D	1,94	23,1	0,97	23,1	0,0
P	1,94	23,1	0,97	23,1	0,0
D	2,92	34,7	1,41	34,5	— 0,2
P	2,92	34,7	1,43	34,7	0,0
R	2,92	34,7	1,47	35,0	+ 0,3
R	2,92	34,7	1,43	34,7	0,0
D	3,89	46,3	1,95	46,5	+ 0,2
D	4,86	57,8	2,44	58,1	+ 0,3
D	6,80	80,9	3,41	81,2	+ 0,3
R	6,81	81,1	3,41	81,2	+ 0,1
D	8,75	104,2	4,38	104,3	+ 0,1

Aus den Resultaten ist ersichtlich, daß der Fehler $\pm 0{,}3$ mg Uran nicht übersteigt. Dies entspricht bei Verwendung von 0,05 m ÄDTA-Lösung genau dem durch den letzten Tropfen verursachten Fehler.

Durch Verwendung einer verdünnteren Maßlösung läßt sich die Genauigkeit noch weiter steigern.

Das Verhältnis der Verbrauche an 0,05 m Lösungen zeigt, daß die Komplexbildung zwischen zwei UO_2^{2+}-Ionen und einem ÄDTA-Molekül stattfindet. Daher entspricht 1 ml 0,05 m ÄDTA-Lösung 11,90 mg Uran.

Zusammenfassung

Uran(VI) ist mit ÄDTA titrierbar, wenn man der wäßrigen Lösung das Doppelte ihres Volumens an Isopropanol zusetzt. Als Indicator dient PAN [1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol], welches mit Uranylionen eine intensiv rotgefärbte Verbindung bildet. Als optimaler p_H-Bereich für die Bestimmung ist 4,4—4,6 festgestellt worden (p_H-Wert der Lösung vor Zusatz von Isopropanol). Der absolute Fehler ist bei Verwendung von 0,05 m ÄDTA-Lösung $\pm 0{,}3$ mg Uran, bei Verwendung verdünnterer Maßlösung entsprechend geringer, da er durch den Tropfenfehler bedingt wird.

Literatur

[1] Brintzinger, H., u. G. Hesse: Z. anorg. allg. Chem. **249**, 113 (1942). — [2] Cabell, M. J.: Analyst **77**, 859 (1952). — [3] Cheng, K. L.: Analyt. Chemistry **30**, 1027 (1958). — [4] Cheng, K. L., and R. H. Bray: Analyt. Chemistry **27**, 782 (1955);

vgl. diese Z. **149**, 138 (1956). — [5] Hara, R., u. Ph. W. West: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 285 (1955); vgl. diese Z. **148**, 233 (1955/56). — [6] Kinnunen, J., and B. Wennerstrand: Chemist-Analyst **46**, 92 (1957); vgl. diese Z. **164**, 344 (1958). — [7] Rao, G. Gopala, u. G. Somidevamma: diese Z. **157**, 27 (1957). — [8] Watt, G. W., and A. R. Machel: J. Amer. chem. Soc. **72**, 2801 (1950).

Dipl.-Ing. Dr. techn. Erik Lassner, Metallwerk Plansee A. G.,
Reutte/Tirol, Österreich

Aus dem Analytischen Laboratorium der Fa. Byk-Gulden Lomberg,
Chemische Fabrik G.m.b.H., Konstanz/Bodensee

Quantitative Bestimmung von Hydrazobenzol mit alkalischer Permanganatlösung

Von
R. Reiss

(Eingegangen am 2. August 1958)

Über quantitative Bestimmungen von Hydrazobenzol liegen im Schrifttum nur sehr vereinzelte Angaben vor. Von wenigen Ausnahmen[1,4] abgesehen, erfolgt die Bestimmung im allgemeinen nach Umlagerung des Hydrazobenzols zu Benzidin gravimetrisch, volumetrisch, colorimetrisch oder polarographisch[9,13,14].

Im Rahmen von Untersuchungen über das Verhalten von 1,2-Diphenyl-3,5-dioxopyrazolidinen gegen alkalische Permanganatlösungen hat sich gezeigt, daß Hydrazobenzol nach einer Modifikation des von Schulek u. Menyhárth[10] für Pyramidon vorgeschlagenen Verfahrens sehr gut quantitativ bestimmt werden kann, wobei es zu Azobenzol oxydiert wird. Die Tatsache, daß die Oxydation von Hydrazobenzol zu Azobenzol quantitativ verläuft, wobei auch bei längerer Reaktionszeit bzw. konzentrierter Permanganatlösung im Gegensatz zu anderen N-haltigen Verbindungen keine weiteren Oxydationsprodukte auftreten, gibt Veranlassung, die an sich bekannte Tatsache der Oxydation von Hydrazobenzol zu Azobenzol mit Permanganat zum Gegenstand der vorliegenden Veröffentlichung zu machen. Die Ergebnisse der Untersuchungen über die Oxydierbarkeit der 1,2-Diphenyl-3,5-dioxopyrazolidine sollen demnächst an anderer Stelle publiziert werden.

Experimenteller Teil

Substanzen und Reagentien

Das verwendete Hydrazobenzol wurde aus dem handelsüblichen Hydrazobenzol durch Umkristallisieren aus Äthanol, nachfolgendem Waschen mit Petroläther und Trocknen im Vakuum unter Lichtabschluß erhalten. Die Substanz war rein weiß und zeigte einen Schmelzpunkt von 126—127° C.

Das Anilin sowie das Nitrobenzol wurden frisch destilliert verwendet: Kp Anilin: 184° C, Kp Nitrobenzol: 208—209° C.

Als Azobenzol fand die Qualität „reinst" der Fa. E. Merck Verwendung; Fp 68° C.

Phenylhydroxylamin wurde nach Bamberger hergestellt[2,7]; rein weiße, verfilzte Nadeln; Fp 82—83° C.

Das Nitrosobenzol, hergestellt nach Caro[3,7], zeigte einen Schmelzpunkt von 66—68° C.

Das verwendete Azoxybenzol[7] wies einen Schmelzpunkt von 35,5—36,5° C auf.

Das Xylol entsprach den Anforderungen des DAB 6. Alle übrigen Reagentien bzw. Chemikalien hatten p.a.-Qualität.

Die Maßlösungen fanden in der nachfolgend angegebenen Konzentration Anwendung, die Herstellung erfolgte wie üblich.

Methode

Auf Grund der Unlöslichkeit von Hydrazobenzol in Wasser wurde es bei den folgenden Untersuchungen in Xylol gelöst und mit der alkalischen Permanganatlösung intensiv geschüttelt. An Stelle von Xylol können auch andere unter den gegebenen Bedingungen nicht oxydierbare Lösungsmittel wie z. B. Benzol verwendet werden.

Zur Bestimmung wird eine Menge von maximal 138 mg Hydrazobenzol verwendet. Die Einwaage wird in einem 500 ml Schliffstehkolben in 10 ml Xylol gelöst. Nach Zugabe von 300 ml Wasser, 30 ml 0,1 n Natronlauge und 25 ml 0,1 n Kaliumpermanganatlösung (0,02 m) wird der Kolben verschlossen und 10 min intensiv geschüttelt. Anschließend wird der Stopfen vorsichtig geöffnet und mit Wasser abgespült. Nach Zugabe von 1 g Kaliumjodid wird mit 20 ml 25%iger Schwefelsäure angesäuert und das ausgeschiedene Jod mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung titriert. Der Verbrauch an Natriumthiosulfatlösung wird von den 25 ml 0,1 n Kaliumpermanganatlösung in Abzug gebracht. 1 ml 0,1 n Kaliumpermanganatlösung oxydiert unter den obigen Bedingungen 9,211 mg Hydrazobenzol.

Zur Feststellung des Blindwertes wird in der gleichen Weise wie oben beschrieben, jedoch ohne Zusatz von Hydrazobenzol verfahren Xylol der oben angegebenen Reinheit gibt im allgemeinen keinen Blindverbrauch, indes ist es notwendig, bei Verwendung von neuem Xylol sich jeweils hiervon zu überzeugen.

Um festzustellen, ob dem Hydrazobenzol verwandte Verbindungen ebenfalls durch alkalische Permanganatlösungen oxydiert werden können, wurden einige dieser Substanzen nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren untersucht. Es wurde in allen Fällen genauso vorgegangen wie oben beschrieben.

Ergebnisse

Die nach der vorstehenden Methode mit reinem Hydrazobenzol erhaltenen Werte sind aus Tab. 1 (S. 404) ersichtlich.

Die Ergebnisse liegen innerhalb der für volumetrische Bestimmungen üblichen Fehlergrenze.

Im weiteren Gang der Untersuchungen ist festgestellt worden, ob die Bestimmung von Hydrazobenzol durch verwandte Verbindungen gestört wird (vgl. Tab. 2, S. 404).

Tabelle 1. *Bestimmung von Hydrazobenzol mit alkalischer Permanganatlösung*

Eingewogene Menge Hydrazobenzol mg	0,1 n $KMnO_4$-Lösung ml	Gefundene Menge Hydrazobenzol mg	Fehler Δ mg
14,3	1,66	15,3	+ 1,0
27,8	3,02	27,8	± 0,0
49,2	5,36	49,4	+ 0,2
63,9	6,82	62,8	— 1,1
72,9	7,91	72,9	± 0,0
90,9	9,85	90,7	— 0,2
105,8	11,36	104,6	— 1,2
134,7	14,68	135,2	+ 0,5
136,7	14,86	136,9	+ 0,2

Tabelle 2. *Oxydierbarkeit anderer Verbindungen mit alkalischer Permanganatlösung*

Verbindung	Eingewogene Menge mg	Verbrauchte 0,1 n $KMnO_4$-Lösung ml	Vorgetäuschte Menge Hydrazobenzol mg
Anilin	2,6	4,70	43,3
	3,0	4,84	44,6
	6,0	8,69	80,0
Phenylhydroxylamin . .	8,2	1,52	14,0
	16,5	2,99	27,5
	40,7	6,64	61,2
	41,2	7,19	66,2
Azobenzol		keine Oxydation	
Azoxybenzol		keine Oxydation	
Nitrobenzol		keine Oxydation	
Nitrosobenzol.		keine Oxydation	

Wie die Ergebnisse in der Tab. 2 zeigen, werden Anilin und Phenylhydroxylamin ebenfalls oxydiert, nicht dagegen Azobenzol, Azoxybenzol, Nitrobenzol und Nitrosobenzol. Die Titration nach der Oxydation von Phenylhydroxylamin ist ziehend, jedoch deuten die erhaltenen Werte darauf hin, daß auch in diesem Fall genau so wie bei Hydrazobenzol eine quantitative Umsetzung erfolgt.

Zur Identifizierung des Oxydationsproduktes von Hydrazobenzol extrahierte man eine der austitrierten Lösungen mehrmals mit Xylol, verdünnte die vereinigten Xylollösungen zu einem bestimmten Volumen und maß die Lichtabsorption im Spektralphotometer. Für die Messungen wurde das Spektralphotometer PMQ der Fa. Carl Zeiss mit dem Monochromator M 4 Q verwendet.

Die Untersuchungen wurden mit möglichst geringem Zeitaufwand durchgeführt, um die unter Belichtung erfolgende cis-trans-Isomerisierung des Azobenzols auf ein Mindestmaß zu beschränken.

Die Absorptionsmaxima lagen bei 320 mμ und 445 mμ, das Absorptionsminimum lag bei 382 mμ. Der gesamte Kurvenverlauf war sowohl in qualitativer als auch in quantitativer Hinsicht identisch mit dem von trans-Azobenzol. Unter der Annahme der Bildung von Azobenzol errechnet sich $E\,{}^{1\,\%}_{1\,\mathrm{cm}}$ bei 320 mμ zu 1150, bei 445 mμ zu 27,0 (trans-Azobenzol: bei 320 mμ 1100, bei 445 mμ 26,5).

Zum weiteren Beweis der Bildung von Azobenzol wurde in der gleichen Weise wie unter „Methode" beschrieben verfahren, jedoch wurde an Stelle von Xylol Äther als Lösungsmittel verwendet. Nach beendeter Reaktion wurde die Lösung mehrmals mit Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherextrakte wurden mit wenig Natriumsulfat getrocknet, in einen gewogenen Kolben filtriert, die Lösung vorsichtig zur Trockne eingedampft und der Rückstand im Vakuum für kurze Zeit getrocknet. Hierbei wurden bei einer Einwaage von je 50 mg Hydrazobenzol 48,4; 49,6 und 48,3 mg eines roten Rückstandes erhalten. Die Substanz zeigte einen Schmelzpunkt von 68°C, der Mischschmelzpunkt mit Azobenzol betrug ebenfalls 68°C. Hiermit wurde eindeutig bewiesen, daß bei der Umwandlung von Hydrazobenzol mit alkalischer Permanganatlösung nach obiger Vorschrift quantitativ Azobenzol entsteht.

Diskussion

Im Gegensatz zur Oxydation mit Permanganat im sauren Milieu führt die Umsetzung in alkalischer Lösung bei einer Reihe von organischen Verbindungen schnell und quantitativ zu Kohlendioxyd und Wasser. Unter geeigneten Bedingungen werden nicht nur aliphatische, sondern auch aromatische Verbindungen wie z. B. Phenol, Hydrochinon, Pyrogallol, Salicylsäure usw. vollständig oxydiert. Durch diesen quantitativen Reaktionsablauf ist die Möglichkeit gegeben, die Methode als brauchbares Analysenverfahren einzusetzen. Stamm[11] berichtete kürzlich in einer zusammenfassenden Darstellung eingehend über die theoretischen Grundlagen und die praktische Durchführung von Oxydationen mit alkalischer Permanganatlösung in der quantitativen Analyse.

Nach Holluta[8] erfolgt die Reduktion von Permanganat in alkalischer Lösung in zwei deutlich getrennten Teilreaktionen, wobei die erste, die Reduktion von Permanganat zu Manganat, wesentlich schneller verläuft als die zweite, die Reduktion von Manganat zu Manganit. Nach Duke[6] und Symons[12] ist wahrscheinlich, daß bei diesen Reduktionen intermediär freie Hydroxylradikale auftreten, die das eigentliche Oxydationsmittel darstellen.

Über die Verbindungsklassen, welche einer Oxydation im obigen Sinne zugänglich sind, haben u. a. Drummond u. Waters[5] umfangreiche Untersuchungen angestellt. Sie haben gefunden, daß gesättigte Carbonsäuren

und Äther nicht angegriffen werden. Als Ausnahme hiervon muß Malonsäure gelten, die zu Kohlendioxyd und Oxalsäure oxydiert wird. Alkohole, Aldehyde und Ketone werden oxydiert, wenn auch in den meisten Fällen nicht quantitativ. C-C-Doppelbindungen werden sehr rasch aufgespalten, wobei die Oxydation über die entsprechenden Carbonsäuren verläuft. Gegenüber diesen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthaltenden Verbindungen verläuft die Oxydation bei stickstoffhaltigen Substanzen im allgemeinen nicht quantitativ, da unter den Reaktionsprodukten verschieden weit oxydierte Stickoxyde auftreten, die sich auf Grund ihres gasförmigen Charakters mehr oder weniger der vollständigen Oxydation entziehen. Trotz dieser Schwierigkeit besteht grundsätzlich dann die Möglichkeit, stickstoffhaltige Verbindungen mit alkalischer Permanganatlösung zu bestimmen, wenn ein intermediär entstehendes Zwischenprodukt wenigstens kurzzeitig faßbar ist. Hiervon machen Schulek u. Menyhárth[10] Gebrauch, die Amidopyrin mit überschüssiger, verdünnter alkalischer Permanganatlösung oxydieren, wobei praktisch momentan quantitativ Dioxypyramidon entsteht. Bevor eine weitergehende Oxydation dieses ersten Oxydationsproduktes erfolgt, werden das überschüssige Permanganat und das entstandene Manganat jodometrisch bestimmt.

Es ist nun interessant, festzustellen, daß bei der Oxydation von Hydrazobenzol mit der alkalischen Permanganatlösung von Schulek u. Menyhárth[10] quantitativ Azobenzol (trans-) als stabiles Endprodukt auftritt. Auch mit konzentrierterer alkalischer Permanganatlösung, wie sie von Stamm[11] bzw. Drummond u. Waters[5] verwendet wird, bzw. bei längerer Reaktionszeit geht die Oxydation nicht über das Azobenzol hinaus. Dieser Befund wird auch dadurch bestätigt, daß Azobenzol ebenso wie Azoxybenzol, Nitrobenzol und Nitrosobenzol unter den angewendeten Bedingungen nicht oxydiert werden. Von besonderem Vorteil für die Bestimmung ist die Tatsache, daß nicht nur die Permanganat/Manganat-Stufe, sondern auch die Manganat/Manganit-Stufe an der Oxydation beteiligt sind. Das bedeutet, daß im vorliegenden Fall von den eingesetzten 25 ml 0,1 n Kaliumpermanganatlösung maximal 15 ml reduziert werden können. Gleiches gilt für Phenylhydroxylamin, nicht dagegen für Anilin, welches von der Permanganat/Manganat-Stufe stärker bzw. schneller oxydiert wird als von der Manganat/Manganit-Stufe.

Zusammenfassung

Hydrazobenzol wird von verdünnter alkalischer Kaliumpermanganatlösung quantitativ zu trans-Azobenzol oxydiert. Hierbei stören u. a. Anilin und Phenylhydroxylamin, aber nicht Azobenzol, Azoxybenzol, Nitrobenzol und Nitrosobenzol. Die Methode hat sich u. a. bei

der Gehaltsbestimmung von technischem Hydrazobenzol bestens bewährt.

Für die Unterstützung bei den vorstehenden Untersuchungen möchte ich meinem Mitarbeiter Herrn M. Hahn auch an dieser Stelle bestens danken.

Literatur

[1] Allen, H. C.: J. physic. Chem. **16**, 136 (1912). — [2] Bamberger, E.: Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 1347 (1890). — [3] Caro, H.: Z. angew. Chem. **11**, 845 (1898). — [4] Curme jr., G. O.: J. Amer. chem. Soc. **35**, 1154 (1913). — [5] Drummond, A. Y., and W. A. Waters: J. chem. Soc. (London) **1953**, 435. — [6] Duke, F. R.: J. Amer. chem. Soc. **70**, 3975 (1948). — [7] Gattermann, L.: Die Praxis des organischen Chemikers, 35. Aufl.. Berlin: de Gruyter 1953. — [8] Holluta, J.: Z. physik. Chem. **102**, 32, 276 (1922); **113**, 464 (1924); vgl. diese Z. **66**, 460, 461 (1925). — [9] Rice, R. G., and E. J. Kohn: Analyt. Chemistry **27**, 1630 (1955); vgl. diese Z. **152**, 384 (1956). — [10] Schulek, E., u. P. Menyhárth: diese Z. **89**, 426 (1932). — [11] Stamm, H.: Neuere maßanalytische Methoden, 4. Aufl. Stuttgart: F. Enke 1956. — [12] Symons, M. C. R.: J. chem. Soc. (London) **1953**, 3956; **1954**, 3676. — [13] Ullmann, F.: Enzyklopädie d. techn. Chem., Bd. 4, S. 261 (1953). — [14] Večeřa, M., and J. Petránek: Chem. Listy **48**, 1351 (1954); vgl. diese Z. **147**, 229 (1955).

Dr. Ing. R. Reiss, Konstanz a. B., Luisenstraße 24

Mitteilung aus dem Laboratorium des VEB Chemische Fabrik Miltitz

Notiz über eine Verbesserung der Apparatur von Weygand und Werner für quantitative Hydrierungen

Von

Hartmut Wetzel

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 21. August 1958)

Weygand u. Werner[1] entwickelten eine Apparatur zur quantitativen Hydrierung von Milligramm- und Zentigramm-Mengen mit elektromagnetischer Rührung des Reaktionsgutes. Bei der Benutzung dieses Gerätes erwies es sich als nützlich, folgende Veränderungen vorzunehmen*:

a) Rührung. Ein mit dem sich drehenden Elektromagneten völlig synchrones Rotieren des in Glas eingeschmolzenen Eisenstäbchens wird erreicht, indem die Glashülle in der Mitte mit einer leichten Wölbung versehen wird (Abb. 1a, S. 408).

b) Hydriergefäß. Der Boden des Hydrierkölbchens war ursprünglich rund, wodurch der Rührstab mit seinen Enden auflag, was die Fortbewegung erschwerte. Das neue Hydriergefäß besitzt einen flachen Boden. Außerdem erhält der obere Tubus statt des Normalschliffs 7 einen Normalschliff 14,5. Dadurch kann das

* Die verbesserte Apparatur wird von der Leipziger Glasinstrumentenfabrik R. Goetze, Leipzig, hergestellt.

Substanzschälchen von jetzt viereckiger Form (Abb. 1b) mittels einer langen, schmalen Pinzette sicher und ohne Substanzverluste auf den Vollschliffstopfen aufgesetzt werden.

c) Meßbürette. Die mit Quecksilber gefüllte Meßbürette einschließlich des sie umgebenden Wassermantels besitzt z. B. bei der Zentigramm-Apparatur ein Gewicht von etwa 6 kg, das lediglich von einem Gummistopfen gehalten werden müßte, der den Wassermantel unten abschließt und gleichzeitig dem unteren Bürettenteil aufsitzt. Zur Unterstützung und Sicherung der Bürette wird deren unteres Ende in einen entsprechend ausgesparten Gummistopfen gesetzt, der seinerseits auf einem kleinen Dreifuß ruht und somit das Gewicht der Bürette aufnimmt und gleichzeitig ein Herausrutschen des unteren, den Wassermantel abschließenden Stopfens verhindert.

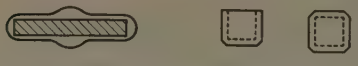

Abb. 1. a Rührer; b Substanzschälchen

Hinter der Meßbürette befindet sich ein Spiegel, wodurch die Genauigkeit der Niveauablesungen wesentlich erhöht wird. An Stelle von Quecksilber kann zur Füllung auch eine angefärbte gesättigte Kochsalzlösung benutzt werden, wenn eine etwas längere Hydrierdauer in Kauf genommen wird.

Zusammenfassung

Es werden verschiedene konstruktive Änderungen der Apparatur von Weygand u. Werner für quantitative Hydrierungen beschrieben, die die Rührung, das Einbringen der Substanz und die Sicherheit des Gerätes betreffen.

Literatur

[1] Weygand, C., u. A. Werner: J. prakt. Chem. NF **149**, 330 (1937). — Weygand, C.: Organisch-chemische Experimentierkunst, 2. Aufl., S. 694—697. Leipzig: J. A. Barth 1948.

Dr. H. Wetzel, im VEB Chemische Fabrik Miltitz, Miltitz bei Leipzig

---

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Literatur. H. Harms, Handbuch der Farbstoffe für die Mikroskopie, II. Teil. 1. Lieferung 112 Seiten, 2. Lieferung S. 113—224, Staufen-Verlag, Kamp-Lintfort 1957.

Der Aufbau des Handbuches ist so gestaltet, daß die Farbstoffe gruppenweise zusammengefaßt und in Gruppen alphabetisch geordnet worden sind. Die Gruppen entsprechen den in der Farbstoffliteratur gebräuchlichen und sind ebenfalls alphabetisch geordnet. Verf. hat auch diejenigen Farbstoffgruppen kurz aufgenommeo, die nicht in der Mikrotechnik Verwendung finden. Hinsichtlich der Angaben über Löslichkeit macht der Verf. im Vorwort die Einschränkung, daß diese nur als Richtlinien brauchbar seien. Es habe sich nämlich gezeigt, daß bei Vergleichen der Handelsmarken verschiedener Firmen Unterschiede in den Löslichkeiten bis zu 100%

auftreten. — In der ersten Lieferung werden folgende Farbstoffe beschrieben: Acridinfarbstoffe, Anilinschwarz, Anthrachinonbeizen- und -fettfarbstoffe, Azinfarbstoffe, Azofarbstoffe (Monoazo-, Disazo-, Trisazo- und Tetrakisazofarbstoffe) mit einem die Diazoniumverbindungen betreffenden Anhang, Benzo- und Naphthochinonfarbstoffe, Cyaninfarbstoffe, Fluorescenzfarbstoffe oder Fluorochrome (Acridinreihe, Thiobenzenylreihe, Fluorochrome aus verschiedenen Farbstoffklassen und Naturfarbstoffe), indigoide Farbstoffe und Indicatorfarbstoffe, Indophenole (Chinoniminfarbstoffe) sowie schließlich die wichtige Nadi-Reaktion. — In der zweiten Lieferung des Handbuches werden neben den Indolinen folgende Naturfarbstoffe erwähnt: Alkanin, Anthocyane, Brasil(e)in, Chlorophyll, Haematoxylin und Haematin, wobei infolge ihrer Bedeutung (Cytologie, sekundäre Naturstoffe usw.) besonders ausführlich (22 Seiten) auf die beiden letzten eingegangen wird. Daneben finden weitere Naturfarbstoffe Berücksichtigung, von denen die wichtigsten genannt seien: Cochenille, Carmin und -abkömmlinge. Außerdem erwähnt Verf. Farbstoffe der Nitroso-, Nitro-, Oxazin-, Phthalocyanin-, Pyrazolon- und Thiazingruppen. — Das Handbuch ist vor allem für den Praktiker ein guter Helfer, zumal es neben zahlreichen modernen Anwendungsbeispielen auch auf ältere Veröffentlichungen zurückgreift, die heute zum Teil in Vergessenheit geraten sind. Da die Mikroskopie als analytisches Hilfsmittel eine relativ bedeutende Stellung einnimmt, dürfte das Buch in allen Kreisen, die sich mit Analytik befassen, eine gute Aufnahme finden und zu einem unentbehrlichen Ratgeber werden.

R. Ritter

Die Leistungsfähigkeit einiger moderner analytischer Trenn- und Bestimmungsverfahren — *Spektralphotometrie, Papierchromatographie, Verteilungschromatographie, Gaschromatographie* — wird von S. dal Nogare und L. W. Safranski[1] an Hand von Beispielen dargestellt. Verff. behandeln die spektralphotometrische Bestimmung von Verbindungen, die die Acetylgruppe enthalten, nach Umsetzung zu Jodoform, die papierchromatographische Trennung und mikropotentiometrische *Bestimmung von Alkylammoniumchloriden*, die papierchromatographische *Reinheitsprüfung von Harnstoff*, die *Verteilungschromatographie von C_1-C_5-n-Alkoholen und Glykolgemischen*, die *gaschromatographische Bestimmung kleiner Gehalte von Cyclohexan in Wasser* bzw. von *Cyclohexanol in Toluol* nach vorangehender Anreicherung durch Extraktion mit 2,2-Dimethylbutan bzw. durch Chromatographie an einer Silicagelsäule und schließlich die *gaschromatographische Trennung verschiedener hochsiedender Polyäthylenglykole* (197°—328° C) und *verschiedener Phthalsäuredialkylester* (280°—340° C).

[1] J. chem. Educat. **35**, 14—17 (1958). E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Del. (USA). H. Hartkamp

Spektralanalyse. In einer sehr sorgfältigen Arbeit untersuchen J. Derkosch und H. Neuninger[1] *das spektroskopische Verhalten von Kupferlegierungen im fremdgezündeten Abreißbogen*. Die Verff. prüfen besonders die zeitliche Konstanz des Entladungsvorganges und befassen sich eingehend mit den bei Metallen hoher Austrittsarbeit auftretenden Zündschwierigkeiten des Abreißbogens. Hierfür wird an einem in den Bogenstromkreis gelegten Widerstand ein dem Strom proportionales Spannungssignal abgegriffen, welches oscillographisch beobachtet wird. Es zeigen sich Gleichrichtereffekte, die sicher mit der unsymmetrischen Erhitzung der Entladungsstrecke zusammenhängen. Nicht ganz verständlich sind Versuche, bei denen die Verff. Kondensatorplatten „in unmittelbaren Kontakt mit den Elektrodenhaltern" brachten und dadurch wesentliche Zündverbesserungen erreichten. Sie vermuten, daß dadurch die Ionisationsverhältnisse in der Bogenstrecke beeinflußt werden. Sehr wichtig sind Aufnahmen von Abfunkkurven der

Kupferlegierungen in verschiedenen Entladungsgasen, die deutliche Unterschiede zeigen und auf chemische Reaktionen zwischen Elektrodenmaterial und umgebender Atmosphäre hinweisen. Für spektralanalytische Zwecke erweist sich eine in Stickstoff brennende Bogenentladung als besonders günstig. In Übereinstimmung mit Arbeiten des Referenten ergibt eine als untere Elektrode geschaltete Kohlegegenelektrode gleichmäßigere Analysenwerte.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 823—836. Univ. Wien. J. VAN CALKER

Eine neue Formel zur Umrechnung von mittleren Dispersionen der Hg-Linien $(n_g - n_e) \cdot 10^4$ auf die Wasserstofflinien $(n_F - n_C) \cdot 10^4$ wird von H. M. EBY und R. A. KLETT[1] angegeben. Nach der alten von A. SANKIN, C. C. MARTIN und M. R. LIPKIN[2] theoretisch abgeleiteten Formel $(n_F - n_C) \cdot 10^4 = 0{,}8701\ (n_g - n_e) \cdot 10^4 + 9{,}38$ ergeben sich für die aus den Hg-Dispersionen berechneten Wasserstoffdispersionen und den beobachteten Wasserstoffdispersionen bei niedrigen und hohen mittleren Dispersionen (60 bis $80 \cdot 10^4$ und 130 bis $170 \cdot 10^4$) beträchtliche Abweichungen. Nach der von den Verff. entwickelten Formel $(n_F - n_C) \cdot 10^4 = 0{,}90745\ (n_g - n_e) \cdot 10^4 + 4{,}954$ sind die Abweichungen erheblich geringer. Sie liegen im Bereich der Meßgenauigkeit refraktometrischer Messungen. Die Arbeit enthält eine ausführliche Tabelle zur Umrechnung der mittleren Dispersionen aus den Hg-Linien $(n_g - n_e) \cdot 10^4$ in die mittleren Dispersionen der H-Linien $(n_F - n_C) \cdot 10^4$ nach der oben angegebenen Gleichung.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 100—103 (1958). Universal Oil Products Co., Des Plaines, Ill. (USA). — [2] Analyt. Chemistry **22**, 643 (1950). H. SPECKER

Flammenphotometrie. F. BURRIEL-MARTÍ, J. RAMÍREZ-MUÑOZ und M. C. ASUNCIÓN-OMARREMENTERÍA[1,2] geben ein Korrekturschema an, mit dem nach vorheriger Eichung die *flammenphotometrische Analyse von drei, sich gegenseitig beeinflussenden Elementen* durchgeführt werden kann. Die Methode beruht darauf, daß aus den drei gefundenen unkorrigierten Konzentrationen Rechengrößen gebildet werden, die es gestatten, aus Hilfsdiagrammen Korrekturfaktoren für die gesuchten Gehalte abzulesen. Die Einzelheiten möge man dem Original entnehmen. Die Verff. demonstrieren ihr Korrekturschema an einem *Chrom-Kobalt-Mangan*-system.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 545—558 (1957) Univ. Madrid (Spanien). — [2] Über das gleiche Thema berichten F. BURRIEL-MARTÍ u. J. RAMÍREZ-MUÑOZ: Inform. Quim. analit. **11**, 169—192 (1957). F. ROSENDAHL

Mit der gegenseitigen Beeinflussung von Natrium, Kalium, Calcium und Magnesium bei der flammenphotometrischen Bestimmung beschäftigt sich E. BIANCHI[1]. Der Verf. mißt bei seiner Untersuchung die Intensitäten für Natrium bei 5890 Å, für Kalium bei 7680 Å, für Calcium bei 4230 Å und für Magnesium bei 3830 Å. Für Natrium, Kalium und Calcium werden je zwei Lösungen mit 5 bzw. 50 ppm Gehalt gemessen, bei denen das Verhältnis des nachzuweisenden zum jeweiligen störenden Element zwischen 1:1 und 1:50 bzw. zwischen 1:1 und 1:20 variiert. Für Magnesium werden zwei Lösungen mit 50 bzw. 200 ppm Magnesium untersucht. Hier variiert das Verhältnis Magnesium zu Störelement zwischen 1:1 und 1:20 bzw. 1:1 und 1:5. Die Ergebnisse sind in einer Tabelle zusammengefaßt. Der Verf. kommt zu dem Schluß, daß bei einer Analyse zunächst der ungefähre Gehalt aller Elemente ermittelt werden muß, um dann geeignete Korrekturen an den Meßwerten anbringen zu können.

[1] Boll. Soc. ital. Biol. sperim. **32**, 1126—1129 (1956). Univ. Parma (Italien). F. ROSENDAHL

E. Bianchi[1] behandelt in einer weiteren Mitteilung die Anwendung der vorstehend angegebenen Arbeitsweise auf die *flammenphotometrische Bestimmung von Na, K, Ca und Mg in biologischen Flüssigkeiten.* Für Na, K und Ca werden Eichkurven entsprechend den Konzentrationsbereichen 1—10, 10—100 und 100 bis 500 ppm, für Mg, dessen Erfassungsgrenze sich bei 48 ppm befindet, entsprechend 50—100 und 100—1000 ppm aufgestellt. — Zur *Untersuchung* versetzt man 5 ml klares *Blutserum* bzw. 10 ml *Harn* zwecks Ausfällung der Proteine in einem graduierten 50 ml-Zentrifugierröhrchen mit dem doppelten Volumen einer 10%igen Trichloressigsäurelösung, läßt 30 min stehen, füllt mit bidestilliertem Wasser bis zur Marke auf und zentrifugiert (3000—4000 g), bis sich der gesamte Niederschlag am Röhrchenboden gesammelt hat. Die so erhaltene Lösung verdünnt man 1:10 bei Blut, 1:5 bei Harn. Von diesen Lösungen stellt man stärkere Verdünnungen (1:20 und 1:200 bzw. 1:100 und 1:200) her und führt die flammenphotometrische Bestimmung durch. *Milchproben* homogenisiert man und verascht im Muffelofen. Die Asche nimmt man mit bidestilliertem, mit konz. Salzsäure 10:1 versetztem Wasser auf und verdünnt auf 100 ml (Verdünnung 1:2). Aus dieser Lösung gewinnt man Verdünnungen 1:100 und 1:200. Zur Mg-Bestimmung verascht man 25—50 ml Serum bzw. 50 ml Harn, nimmt wie bei Milch die Asche mit verdünnter Salzsäure auf, so daß Gesamtvolumina von 5—10 ml bei Blut und von 25 ml bei Harn erhalten werden, entsprechend einem angenäherten Mg-Gehalt von 130 bzw. 120 ppm. Im Falle der Ca-Bestimmung ist ein Kunstgriff erforderlich, indem man eine solche Menge 10%ige Diammoniumhydrogenphosphatlösung zusetzt, daß das Verhältnis P:Ca wenigstens 10:1 beträgt. Von diesem Verhältnis an bleibt nämlich der Einfluß von in der Probe vorhandenen Phosphaten auf die Ca-Emission konstant. Die Methode erlaubt rasche und einfache klinische Untersuchungen und ist auch auf geringe Materialmengen (0,5 ml Blut, 1 ml Harn) bei Na- und K-Bestimmungen anwendbar.

[1] Boll. Soc. ital. Biol. sperim. **32**, 1129—1132 (1956). H. Freytag

Röntgenbeugungsanalyse. T. E. Beukelman[1] beschreibt die zweckmäßige Benutzung einer *Maschinenlochkartei* (IBM-Karten) zur Identifizierung unbekannter Substanzen oder Substanzgemische aus ihren Röntgenbeugungsaufnahmen. Eine von ASTM herausgegebene Kartei für Röntgen-Pulveraufnahmen umfaßt z. Zt. 4300 Karten, die neben bibliographischen Angaben eine Verschlüsselung der chemischen Konstitution und der Lage der Beugungsmaxima enthalten. In den Fällen, in denen die Identifizierung unbekannter Substanzen nicht nach schnelleren Methoden gelingt, wird eine statistische Sortierung der IBM-Karten vorgeschlagen. Hierbei wird das vorhandene Kartenmaterial mit einer Sortiermaschine in Gruppen unterteilt, die nach der Anzahl von Übereinstimmungen der Maxima geordnet sind. Auch in Gemischen haben die Karten mit der höchsten Anzahl von Koinzidenzen die größte Wahrscheinlichkeit der Identität mit der gesuchten Probe. Wegen des Fehlens von Intensitätsangaben und wegen der Intervallbreite in den verschlüsselten Karten ist eine sichere Entscheidung nur durch Vergleich mit den Originalspektren möglich. Der Sortiervorgang verläuft in der Weise, daß zunächst alle Karten ausgesondert werden, die aus chemischen Gründen oder aus der ungefähren Kenntnis des Probenmaterials mit Sicherheit ausgeschieden werden können. Dann werden alle Karten abgetrennt, bei denen die — verschlüsselt angegebene— Hanawalt-Kennzahl das stärkste Maximum in Bereichen anzeigt, in denen die Probe keines besitzt. Der eigentliche Sortiervorgang beginnt mit der Unterteilung in Kartengruppen, die das stärkste gefundene Maximum enthalten oder nicht enthalten. Jeder Stapel wird dann nach dem nächststärksten Maximum untersucht. Hierbei fallen vier Kartenstapel an: „keine", „je eine" (2 ×) und

„zweifache Übereinstimmung". Die Karten mit einer Übereinstimmung (stärkstes oder zweitstärkstes Maximum) werden vereinigt und die Unterteilung in gleicher Weise so lange fortgesetzt, bis in der „besten" Gruppe nur wenige Karten verbleiben, die an Hand der Originale geprüft werden können. In Gemischen wird der gesamte Vorgang dann wiederholt, unter Auslassung aller zur ersten identifizierten Substanz gehörigen Maxima. Ein Beispiel des Ablaufs eines Sortiervorganges wird beschrieben und die jeweils gefundene Kartenzahl mit der aus Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen errechneten Anzahl verglichen. Das Verfahren läßt sich in ähnlicher Weise auch zur Identifizierung unbekannter Proben an Hand ihrer IR- oder UV-Spektren und der entsprechenden ASTM-IBM-Karteien anwenden.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1269—1272 (1957). Jackson Lab., E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Del. (USA). G. Bergmann

Quantitative Analysen mit dem Röntgendiffraktometer. Ausgehend von der von L. Alexander und H. P. Klug[1] aufgestellten Beziehung für die Intensität von Röntgenbeugungsreflexen, untersuchen L. E. Copeland und R. H. Bragg[2] generell die Möglichkeiten, *quantitative Analysen mit einem Röntgendiffraktometer* durchzuführen. Es wird die Verwendung einer Bezugskomponente (innerer Standard) diskutiert. Ebenso können auch zu der unbekannten Probe bekannte Zusätze der gesuchten Komponenten zugegeben werden und die gesuchte Konzentration aus dem Achsenabschnitt der so aufgestellten Eichkurve errechnet werden. Wenn Störungen befürchtet werden müssen, dadurch daß Reflexe verschiedener Komponenten nicht aufgelöst werden oder die Kristallorientierung des Pulvers nicht vollkommen willkürlich ist, erweist es sich als günstig, nicht nur ein Intensitätsverhältnis auszumessen, sondern mehrere Verhältniskombinationen zu bilden. Die Verff. geben die notwendigen Rechenoperationen zur Auswertung an, wobei das untersuchte System n Komponenten besitzen kann, deren Reflexe nur teilweise oder gar nicht aufgelöst werden. Es müssen allerdings dann je Probe die Intensitäten von n Reflexen ausgemessen werden. Bei Verwendung einer Bezugskomponente erhöht sich die Zahl der auszumessenden Intensitäten um eins. Die Verff. wenden ihre Methode zur Bestimmung von Calciumhydroxyd an, wobei sie Magnesiumhydroxyd als Bezugskomponente nehmen. Einzelheiten des Auswertevorganges entnehme man dem Original.

[1] Analyt. Chemistry **20**, 886 (1948). — [2] Analyt. Chemistry **30**, 196—201 (1958). Portland Cement Assoc., Chicago, Ill. (USA). F. Rosendahl

Die Infrarotspektrometrie und ihre gegenwärtigen und künftigen Möglichkeiten behandelt H. W. Thompson[1]. Verf. geht zunächst auf den derzeitigen Stand und die Entwicklung der apparativen Meßtechnik ein: Thermosäulen, Bolometer, pneumatische Empfänger, Bleisulfid-, Bleiselenid- und Bleitelluridzellen, Indiumantimonidzellen, Material für die IR-Optik (Lithiumfluorid, Kalium- und Caesiumbromid), wasserfestes Küvettenmaterial (Silberchlorid, Bariumfluorid, Arsensulfid, Thalliumbromid, Bleichlorid), Entwicklung von IR-Gittermonochromatoren und IR-Interferenzfiltern. Weiterhin werden nach kurzer Darstellung der physikalischen Grundlagen die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten der Infrarotspektrometrie umrissen: Erforschung von Molekelstrukturen, intermolekulare Wechselwirkungen, Einflüsse von Substituenten, Ordnungszustände in festen und flüssigen Aggregationen, analytische Möglichkeiten durch Gruppenbestimmungen, Differenzmessungen, Messungen der integralen Absorption. Abschließend wird die Strukturabhängigkeit der Bandenlage und -intensität erörtert, und die technischen Möglichkeiten nichtdispersiver und kontinuierlich anzeigender Geräte werden erwähnt.

[1] Chim. analytique **39**, 445—448 (1957). Univ. Oxford (Großbritannien).
H. Hartkamp

Einen Überblick über die Anwendungsmöglichkeit und Arbeitsweise der Adsorptionsmikrochromatographie auf dünnen Schichten gibt E. Demole[1]. Es handelt sich dabei um die Benutzung adsorbierender Minerale in dünnen Schichten, die auf Glasplatten aufgebracht sind. Bei geringer Ausdehnung spricht man von „*Chromatostrips*", bei größerer von „*Chromatoplates*". Die im allgemeinen benutzten Adsorptions- und Lösungsmittel, die Regenerationsmethoden sowie mikrochemische Reaktionen auf den Adsorptionsschichten werden im einzelnen beschrieben. Mit 4 Abbildungen werden die Trennmöglichkeiten für *Carotinoide, Pigmente vom Tetrapyrrol-Typ* und *Diterpene aus der Phytolgruppe* demonstriert. Im experimentellen Teil werden Hinweise für die Herstellung der „Chromatoplates", die Probenaufgabe (im allgemeinen 5—10 μg zu untersuchender Substanz in 5—10 μl), die Entwicklung der Chromatogramme und die Regenerierung gegeben. (29 Literaturzitate.)

[1] J. Chromatography (Amsterdam) **1**, 24—34 (1958). Inst. Biol. Physico-Chim., Paris (Frankreich). D. Jentzsch

Gaschromatographie. E. Cremer und L. Roselius[1] geben einen *Überblick über die Entwicklung der Gaschromatographie* in Verbindung mit der Beschreibung des Prinzips und der experimentellen Ausführung der Methode. Nach einem historischen Überblick und apparativen Beispielen werden im Einzelnen behandelt: Gaschromatographie als quantitative Analyse, Bedeutung der Halbwertsbreite, Konzentrationsprofile bei Adsorptionschromatographie, Übergang von der Adsorptions- zur Verteilungschromatographie. Die theoretischen Behandlungen erstrecken sich auf: kinetische Betrachtungen, charakteristische Größen zur Kennzeichnung des Chromatogrammes, statistisch-thermodynamische Behandlung und ihre Aussagen über die Halbwertsbreite, Einfluß der Diffusion und Übersicht über Größen zur Charakterisierung einer Kolonne. Abschließend folgen spezielle Anwendungen der Gasadsorptionschromatographie.

[1] Angew. Chem. **70**, 42—50 (1958). Physiko-Chem. Inst., Univ. Innsbruck (Österreich). D. Jentzsch

Die Grundlagen und Anwendungsmöglichkeiten gaschromatographischer Trennverfahren werden von W. Schuhknecht[1] einführend dargestellt. Nach kurzer Erläuterung der verschiedenen Arbeitsweisen (Frontalanalyse, Verdrängungsanalyse, Gasadsorptions- und Gasverteilungschromatographie) gibt der Verf. einige Anwendungsbeispiele aus dem Bereich der Montanindustrie: Analysen von *Generatorgas, Grubengas, Butangas (Flüssiggas), Koksofengas, Gichtgas, Schutzgas für Glühöfen, Heißextraktionsgas* (Stahlanalyse auf N_2, H_2 und CO).

[1] Arch. Eisenhüttenwes. **29**, 101—106 (1958). Chem. Haupt- u. Forsch.-Lab. Saarbergwerke. H. Hartkamp

Der Erfolg *gasverteilungschromatographischer Trennungen* hängt wesentlich von der Natur der jeweiligen, als stationäre Phase dienenden Flüssigkeit ab. H. M. Tenney[1] hat deshalb das Trennvermögen von achtzehn verschiedenen flüssigen Substraten gegenüber Gemischen aus verschiedenen Kohlenwasserstoffen bzw. organischen Sauerstoffverbindungen untersucht (n-Paraffine, 2-Methylparaffine, Alkene-(1), 2-Methylalkene-(1), Alkylbenzole, Alkine-(1). Cyclopentan und Alkylcyclopentane, Cyclohexan und Alkylcyclohexane, Cycloolefine, Alkadiene, primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole, aliphatische Aldehyde und Ketone, Dialkyläther, Ameisensäure- und Essigsäurealkylester, Acetale). Die

Trennung dieser Substanzen wurde unter den bei handelsüblichen Gaschromatographen gebräuchlichen Arbeitsbedingungen vorgenommen (Probenzufuhr mittels Capillarpipette, Trägergas Helium, 1 m lange Kolonne im thermokonstanten Luftbad mit „Firebrick C 22", 30—60 mesh, als Trägermaterial für die stationäre Phase), in der Regel bei 100° C, vereinzelt bei 67° C und 150° C. In allen Fällen wurden innerhalb einer jeden Stoffklasse annähernd lineare Beziehungen zwischen den Siedetemperaturen der untersuchten Substanzen und den Logarithmen der gemessenen relativen Retentionsvolumen (bezogen auf das von n-Pentan = 1) gefunden. Die Steilheiten der den einzelnen Stoffklassen zugehörigen Kurven sind ungefähr gleich. Als Maß für die Selektivität der flüssigen stationären Phase dient der in Abszissenrichtung gemessene gegenseitige Abstand dieser Kurven. Dieser ist besonders groß bei Verwendung von β,β'-Oxydipropionitril, β,β'-Iminodipropionitril oder β,β'-Thiodipropionitril, die sich demnach besonders gut als stationäre Phase zur Zerlegung der Probe in einzelne Stoffgruppen eignen. In besonderem Maße gilt dies für die Trennung verschiedener Kohlenwasserstofftypen. Demgegenüber erweisen sich Paraffinöle, insbesondere Squalan (2, 6, 10, 15, 19, 23-Hexamethyltetracosan), bei der Trennung von Kohlenwasserstoffen als völlig nichtselektiv. Aus Säulen mit solchen stationären Phasen werden die Probenbestandteile unabhängig von ihrer Molekülstruktur in der Abfolge ihrer Siedepunkte eluiert. Entsprechendes gilt für die nichtselektive Trennung der obengenannten Sauerstoffverbindungstypen an Kolonnen mit hochmolekularem Polypropylenglykol (P 2000). Zahlreiche weitere Angaben zur zweckmäßigen Wahl der stationären Phase sowie umfangreiches Zahlenmaterial über die relativen und absoluten Retentionsvolumina sind dem Original zu entnehmen.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 2—8 (1958). Esso Standard Oil Co., Baton Rouge, La. (USA.). H. Hartkamp

Zur Trennung und quantitativen Bestimmung der bei der katalytischen Crackung von Gasolin erhaltenen aliphatischen und cyclischen Pentene und Hexene und der entsprechenden Diene schlägt H. S. Knight[1] das folgende *gaschromatographische Verfahren* vor: Die durch Flüssig-flüssig-Chromatographie an Kieselgel und anschließende Fraktionierung von den Paraffinen und Aromaten abgetrennten Pentene (Siedebereich bis 50° C) und Hexene (Siedebereich 50—78° C) werden zunächst in einer Kolonne (3 m lang, 0,64 cm ⌀) mit 1,5% Squalan auf „Pelletex" als stationärer Phase[2] von den jeweils noch vorhandenen Anteilen an C_6- bzw. C_5-Olefinen befreit. Die Pentene werden dann über eine zweite Kolonne (Länge 15 m, 0,64 cm ⌀) mit 20% Dimethylsulfolan auf „Firebrick C 22" (Sterchamol, ein Celite-Material) als stationärer Phase (Helium als Trägergas) geleitet, wobei nacheinander folgende Fraktionen eluiert werden: *Penten-(1)*, *3,3-Dimethylbuten-(1)* (geht wegen seines niedrigen Siedepunktes bei der Vortrennung mit in die C_5-Fraktion), *2-Methylbuten-(1)*, *trans-Penten-(2)*, *cis-Penten-(2)*, *2-Methylbuten-(2)*, *2-Methylbutadien-(1,3)*, *Cyclopenten* + *3-Methylbutadien-(1,2)* und *Pentadien-(1,2)*. Die hierbei nicht oder nur teilweise getrennten Substanzen können an einer dritten Säule mit 10% Diisodecylphthalat auf Firebrick C 22 getrennt werden.— Die C_6-Fraktion kann an einer Kolonne (15 m lang, 0,64 cm ⌀) mit 40% Oxydipropionitril auf Firebrick C 22 in folgende, nacheinander austretende Fraktionen zerlegt werden: *3,3-Dimethylbuten-(1)*, *3-Methylpenten-(1)* + *4-Methylpenten-(1)*, *4-Methyl-trans-penten-(2)* *4-Methyl-cis-penten-(2)*, *2,3-Dimethylbuten-(1)*, *Hexen-(1)* + trans-*Hexen-(3)*, *2-Methylpenten-(3)* + *trans-Hexen-(3)*, *cis-Hexen-(2)* + *cis-Hexen-(3)*, *2-Äthylbuten-(1)*, *2-Methylpenten-(2)* + *trans-Hexen-(2)*, *3-Methyl-trans-penten-(2)*, *3-Methyl-cis-penten-(2)*, *2,3-Dimethylbuten-(2)*, *1,5-Hexadien*. Die hierbei nicht getrennten Stoffpaare können mit Ausnahme von 3-Methylpenten-(1) und 4-Methylpenten-(1)

durch erneute Chromatographie an einer Kolonne mit 20% Dimethylsulfolan auf Firebrick C 22 voneinander getrennt werden. Die Wahl der stationären Phasen ist auf Grund der Erfahrung vorgenommen, daß die Retentionszeiten t und t' zweier Stoffe A und A' nur bei ideal unpolaren stationären Phasen durch eine einfache Beziehung zu ihren Dampfdrucken P und P' gegeben sind ($t \cdot P/t' \cdot P' = 1$), während bei Verwendung polarer stationärer Phasen strukturbedingte Abweichungen vom idealen Verhalten auftreten, die sich durch relative Aktivitätskoeffizienten a und a' berücksichtigen lassen: $t \cdot P/t' \cdot P' = a'/a$. Diese auf eine geeignete Substanz normierten Aktivitätskoeffizienten sind ziemlich unempfindlich gegen Schwankungen der Arbeitsbedingungen, wie Kolonnendurchmesser und -länge, Teilchengröße des Trägermaterials, Konzentration der stationären Phase, Strömungsgeschwindigkeit, Druckabfall und Temperatur. Sie ändern sich aber stark mit der Polarität der stationären Phase; für eine bestimmte Phase nehmen sie mit dem Molekulargewicht zu, hingegen bewirken Ringschluß und Einführung von Doppelbindungen eine Abnahme der Aktivitätskoeffizienten. Das Original enthält zahlreiche auf Hexen-1 normierte Aktivitätskoeffizienten für verschiedene stationäre Phasen und verschiedene Olefine und Paraffine. Das oben beschriebene Verfahren liefert bei bekannten Gemischen Analysenwerte mit absoluten Fehlern von 1—1,5%.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 9—15 (1958). Shell Developm. Co., Emeryville, Calif. (USA.). — [2] Eggertsen, F. T., H. S. Knight u. S. Groennings, Analyt. Chemistry **28**, 303 (1956); vgl. diese Z. **154**, 38 (1957). H. Hartkamp

Der kontrollierte Übergang von der *Gasadsorptions- zur Gasverteilungschromatographie* durch Zufügen definierter wachsender Mengen flüssiger Phase zum festen Adsorbens wird von F. T. Eggertsen und H. S. Knight[1] zur *Zerlegung* von *Gemischen gesättigter C_5—C_7-Kohlenwasserstoffe in Naphthene und Paraffine* ausgenutzt. Die Verff. gehen dabei von der Beobachtung aus, daß bei der reinen Gasverteilungschromatographie, unabhängig von der Art der stationären, flüssigen Phase, die Paraffine schneller laufen als die Naphthene, daß also für Substanzpaare mit gleichen Dampfdrucken der durch das Verhältnis der Retentionszeiten gegebene Quotient der Aktivitätskoeffizienten $t_N/t_P > 1$ ist (t_N bzw. t_P = Rententionszeiten der Naphthene bzw. Paraffine). Bei abnehmender Belegung des Trägermaterials mit flüssiger Phase werden neben den Verteilungsgleichgewichten in zunehmendem Maße Adsorptionsgleichgewichte wirksam, gleichzeitig sinkt der Quotient t_N/t_P bis zu Werten < 1; das heißt die Paraffine wandern langsamer als die Naphthene. Die Verff. haben diese Änderungen des Quotienten t_N/t_P am Beispiel *Cyclohexan* (Kp 80,7° C) — 2,4-*Dimethylpentan* (Kp 80,5° C) für verschiedene Trägerstoffe (Silicagel, Celite VIII, Aluminiumoxyd, Magnesiumoxyd, „Pelletex", „C 22-Firebrick") und für zahlreiche flüssige Phasen (Silicon SF 96, Glycerin, Diglycerin, Squalan, Mineralöl, Dicyclohexyl, Diisodecylphthalat, Triäthylenglykol, Dimethylsulfolan, Triol 230 = $CH_3—\underset{\displaystyle CH_2OH}{\underset{|}{CH}}—CH_2—\underset{\displaystyle CH_2OH}{\underset{|}{C(CH_3)}}—CH_2—O—C_2H_4OH$, Äthylenglykol, 2,2′-Oxydipropionitril) untersucht. Bei den Gasverteilungssystemen (40% flüssige Phase auf „C 22 Firebrick") wurde die höchste Naphthen-Paraffinselektivität mit 2,2′-Oxydipropionitril ($t_N/t_P = 2{,}8$), Äthylenglykol ($t_N/t_P = 2{,}7$) und Triol 230 ($t_N/t_P = 2{,}5$) gefunden. Im Falle der Gasadsorptionschromatographie gelingt die Naphthen-Paraffintrennung am besten an Adsorbentien mit verhältnismäßig geringer spezifischer Oberfläche (Celite VIII, C 22 Firebrick, Pelletex). Die hier nur sehr geringe Schwanzbildung bei den Elutionsbanden wird durch geringe Zusätze flüssiger Phase ($\approx 0{,}5\%$) aufgehoben. Bei zunehmender Menge flüssiger Phase wird zunächst das Trennvermögen der Kolonne (Anzahl der theoretischen

Böden) besser, nimmt aber bei hohen Konzentrationen wieder ab. — Die am Beispiel Cyclohexan—2,4-Dimethylpentan gewonnenen Beobachtungen lassen sich auch auf andere Naphthen-Paraffinpaare übertragen; unabhängig vom Molekulargewicht bleibt die Differenz der Retentionszeiten konstant. Flüssigkeitsmodifizierte Gasadsorptionskolonnen gestatten auch die Zerlegung von Gemischen gesättigter Kohlenwasserstoffe in Fraktionen mit gleicher C-Zahl.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 15—20 (1958). H. Hartkamp

Die vorstehend referierten Untersuchungen liegen einem von F. T. Eggertsen und S. Groennings[1] beschriebenen Verfahren zur *gaschromatographischen Trennung und quantitativen Bestimmung von 25 gesättigten C_5—C_7-Kohlenwasserstoffen* zugrunde. Die durch Säulenchromatographie (Fluorescenzindicatoren) isolierten gesättigten Kohlenwasserstoffe werden zuerst auf einer nichtselektiven Kolonne (3% Squalan auf C 22-Firebrick, 14—18 mesh, Säulenlänge 15 m, ⌀ 6,4 mm, Trägergas Helium, 65 ml/min, 25° C, Probenmenge 10—15 mg) in der Reihenfolge ihrer Siedepunkte getrennt: *2-Methylbutan, n-Pentan, 2,2-Dimethylbutan, Cyclopentan, 2,3-Dimethylbutan, 2-Methylpentan, 3-Methylpentan, n-Hexan, Methylcyclopentan, 2,2-Dimethylpentan, 2,4-Dimethylpentan, 2,2,3-Trimethylbutan, Cyclohexan, 3,3-Dimethylpentan, 1,1-Dimethylcyclopentan + 2,3-Dimethylpentan + 2-Methylhexan, 3-Methylhexan + 1-cis-3-Dimethylcyclopentan + 1-trans-3-Dimethylcyclopentan + 1-trans-1-Dimethylcyclopentan + 3-Äthylpentan, 2,2,4-Trimethylpentan, n-Heptan, 1-cis-2-Dimethylcyclopentan, Methylcyclohexan, Äthylcyclopentan.* Mit Hilfe einer zweiten Kolonne (Gasverteilungssystem, 40% 2,2′-Oxydipropionitril auf C 22-Firebrick, 30—60 mesh, Säulendimensionen wie bei 1, 30 ml Helium/min, 25° C) können fünf weitere Komponenten isoliert werden, wobei die Trennwirkung auf die selektive Verzögerung der C_7-Naphthene gegenüber den C_7-Paraffinen und auf die innerhalb der Paraffingruppe selektive Verzögerung der Dimethylparaffine mit benachbarten Methylgruppen zurückzuführen ist. Die dritte Kolonne ist ein flüssigkeitsmodifiziertes Gasadsorptionssystem (1,5% Squalan auf Pelletex, 14—48 mesh, Säulendimensionen wie bei 1, 32 ml Helium/min, 75° C). Mit ihrer Hilfe werden etwa vorhandene C_3-Kohlenwasserstoffe abgetrennt. — Soweit die Gaschromatographie nicht mit massenspektrometrischen Analysen kombiniert ist, werden die eluierten Fraktionen über CuO verbrannt, das entstehende CO_2 nach Trocknung über „Drierite" ($CaSO_4$) im Wärmeleitfähigkeitsdetektor gemessen und registriert. Die angegebenen Analysenwerte von Standardproben und synthetischen Mischungen stimmen mit den auf anderem Wege erhaltenen Werten gut überein. Bei höheren Temperaturen und größeren Probenmengen wird das Trennvermögen der Kolonnen (5000 theoret. Böden bei Säule 1 und 2, 3000 th. B. bei Säule 3) geringer. Störungen durch C_3-Kohlenwasserstoffe können durch massenspektrometrische Analyse der betreffenden Fraktionen behoben werden.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 20—25 (1958). H. Hartkamp

J. F. Lovelock[1] beschreibt einen *Empfänger für die Gaschromatographie*, dessen Arbeitsprinzip auf den besonderen Ionisationseigenschaften von Argon beruht. Der Ionisationsstrom liegt in der Größenordnung von 10^{-8} und wird entweder mit Hilfe eines einfachen Milliampermeters oder über einen Verstärker mit einem Recorder gemessen. Der Empfänger hat eine Empfindlichkeit, die über weite Grenzen variiert werden kann und die die Bestimmung von weniger als $2 \cdot 10^{-12}$ Molen der meisten organischen Substanzen erlaubt. Trotz seiner hohen Empfindlichkeit gegenüber der Dampfzusammensetzung ist das Gerät relativ unempfindlich gegenüber der Temperatur, dem Druck und der Strömungsgeschwindigkeit. Wie aus Abb. 1 zu ersehen ist, handelt es sich um eine relativ einfache Konstruktion. Das Gas tritt in

die aus Messing gefertigte Strahlungskammer ein, die vom umgebenden Gehäuse und dem oberen Ende des Empfängers mit Hilfe von Polytetrafluoräthylen isoliert ist. Eine Folie aus Strontium-90 (10 mC β-Strahlung) dient als Strahlungsquelle. Das Gas strömt dann durch ein kurzes Messingrohr nach außen. Der äußere Teil der Kammer hat gegen Erde ein relativ hohes Potential (bis etwa 800 V) und häufig auch Temperaturen von mehr als 200° C. Bei der Untersuchung über die Zunahme des Ionisationsstromes in Abhängigkeit von Molkonzentration und angelegtem Potential hat sich gezeigt, daß bei 400 V eine lineare Beziehung zwischen den beiden anderen Größen besteht. Messungen und Berechnungen der relativen Massenempfindlichkeit (bezogen auf 1-Pentanol, Empfindlichkeit 1) zeigen, daß diese für n-primäre Alkohole, n-primäre Fettsäuremethylester, Ketone und Äther praktisch gleich und für Molekulargewichte zwischen etwa 50 und 250 fast unabhängig vom Molgewicht ist. Die Empfindlichkeit für aromatische Kohlenwasserstoffe liegt außerhalb dieses Bereiches. Der Empfänger hat erfolgreich einige Monate bei 200° C und einige Tage bei 245° C ohne nennenswerten Wechsel in seiner Empfindlichkeit gearbeitet.

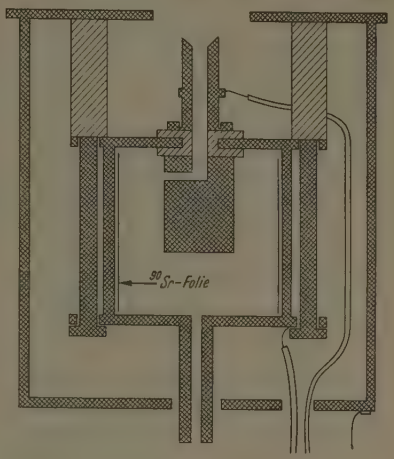

Abb. 1. Empfänger für die Gaschromatographie nach LOVELOCK

[1] J. Chromatography (Amsterdam) **1**, 35—46 (1958). Nat. Inst. Med. Res., Mill Hill, London (England). D. JENTZSCH

Bei dem von I. G. McWILLIAM und R. A. DEWAR[1] angegebenen *Flammenionisationsempfänger für die Gaschromatographie* wird die elektrische Leitfähigkeit einer Wasserstoff-Stickstoffflamme gemessen, so daß die Bestimmung von organischen Dämpfen sehr empfindlich möglich ist. — *Aufbau des Gerätes.* Die Flamme (Gasmischung Wasserstoff-Stickstoff aus etwa gleichen Volumenteilen) brennt aus einer quadratischen Kanüle (23-gauge), die zugleich für die Leitfähigkeitsmessung den positiven Pol darstellt. Der negative Pol besteht aus einem Messingnetz (30 mesh), das sich etwa 1 cm über der Nadelspitze befindet. Die Spannung von 300 V wird einer Batterie entnommen. Die Leitfähigkeitsänderungen werden über einen Widerstand von 100 k Ω abgegriffen und mit einem 10 mV-Recorder (Leeds und Northrup) gemessen. Für höchste Empfindlichkeiten wird eine Bezugsflamme benutzt. Die Gitter einer Doppeltriode (E80CC Philips) werden mit je einem Flammensystem verbunden. Der Ausgang wird mit einem RC-Glied (Zeitkonstante etwa 5 sec) gefiltert. Die Verbrennungskammern werden mit staubfreier Luft versorgt. — *Leistung.* Eine Lösung von 1 Teil *Diäthyläther* in 10^7 Teilen Äthylacetat ergab ein Ausgangssignal für die Ätherbande (innerhalb von 100 ml Trägergas eluiert) von 1 mV, was etwa dem 5fachen Untergrundrauschen entsprach. Die Empfindlichkeit (doppeltes Untergrundrauschen) wurde zu $5 \cdot 10^{-12}$ Mol oder $4 \cdot 10^{-10}$ g Diäthyläther bestimmt. Aus den täglichen Untergrundschwankungen wird geschlossen, daß die Empfindlichkeit mehr durch die Isolation und die Stabilität des

Gitterwidertandes als durch die Stabilität der Flammen begrenzt ist. Bei dem Doppelflammensystem ist die Nullinie bemerkenswert unempfindlich gegen das Wasserstoff-Stickstoffverhältnis, die Strömungsgeschwindigkeit, die Umgebungstemperatur oder kleinere Veränderungen in der Luftversorgung. Für die untersuchten Substanzen, wie *Benzol*, *Toluol*, *Xylol*, *Tetrachlorkohlenstoff* und *Methylenchlorid*, ergab sich eine empfindliche Nachweismöglichkeit. Eine kleine Empfindlichkeit wurde demgegenüber für *Kohlendioxyd* erhalten.

[1] Nature (London) **181**, 760 (1958). Imp. Chem. Ind. of Australia and New Zealand, Ltd., Ascot Vale, Victoria (Australien). D. Jentzsch

W. Carruthers, R. A. W. Johnstone und J. R. Plimmer[1] beschreiben *gaschromatographische Untersuchungen zur Trennung von Arylmethyläthern* (Phenyl-o-, m-, p-Kresyl-, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4-, 3,5-Xylyl-, o-, m-Methoxyphenylmethyläther) an verschiedenen stationären Phasen (Hochvakuumsiliconöl in reiner Form oder gemischt mit 2,4,7-Trinitrofluorenon, Silicongummi, [Phenylgruppen enthaltend] und Apiezonfett M). Nur mit Apiezonfett M (2,5 Teile auf Celite C 22, Johns-Manville, aufgetragen) können bei einer Säulenlänge von 260 cm bei 145° C befriedigende Trennungen erhalten werden. Als Trägergas dient Stickstoff mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 14 ml/min. Der Einlaßdruck lag mit 90 mm Hg über dem Luftdruck. Aus den auf Anisol bezogenen Retentionsverhältnissen (in der oben angegebenen Reihenfolge der Substanzen: 1; 1,56; 1,67; 1,67; 2,96; 2,42; 2,50; 2,05; 3,16; 2,50; 2.15; 3,11) ist zu entnehmen, daß m- und p-Methyl- sowie 2,5- und 3,5-Dimethylanisol nicht getrennt werden können. Bis auf o- und m-Methoxyanisol werden die Substanzen in der Reihenfolge ihrer Siedepunkte getrennt. Vorversuche zur *Analyse der phenolischen Bestandteile des Tabakrauches* zeigen die Anwesenheit von Anisol, von o- und p- bzw. m-Methyl-, von 3,5-Dimethylanisol und von einem noch nicht identifizierten Äther.

[1] Chem. and Ind. **1958**, 331. Univ., Exeter (England). D. Jentzsch

Ein Gasverteilungschromatograph, der für hohe Arbeitstemperaturen (300—400° C) ausgelegt ist und demgemäß zur Trennung hochsiedender Substanzen, insbesondere hochsiedender Paraffine mit Molekulargewichten bis 500, geeignet ist, wird von J. L. Ogilvie, M. C. Simmons und G. P. Hinds jr.[1] beschrieben. Die im grundsätzlichen Aufbau mit den üblichen Geräten übereinstimmende Anordnung ist in ihrer Bauweise den erforderlichen hohen Temperaturen angepaßt. Die aus Edelstahl gefertigte, 7 m lange Kolonne wird nach Füllung mit „C 22 Firebrick" (20 bis 40 mesh, Johns-Manville) spiralig aufgewunden und dann zusammen mit einer fertig montierten Vorwärmspirale und der Wärmeleitfähigkeitsmeßzelle mit Aluminium zu einem zylindrischen Block von 25 cm Durchmesser und 30 cm Höhe vergossen, aus welchem nur die elektrischen Zuleitungen für den Detektor, der Kolonneneingang und -ausgang sowie der der Probenzufuhr dienende Nebenschluß der Kolonne herausgeführt sind. Letzterer wird mit einem angekitteten Glasrohr verlängert und mit einer Gummikappe verschlossen, durch welche die Proben mittels vorgewärmter Injektionsspritze mit langer Kanüle zugeführt werden. Der Aluminiumblock wird von außen elektrisch beheizt. — Als stationäre Phase dient die ätherlösliche Asphaltfraktion eines Erdöldestillationsrückstandes, die auch bei den gewünschten Arbeitstemperaturen genügend wenig flüchtig ist. Die stationäre Phase wird in Form einer ätherischen Lösung, deren Menge dem freien Säulenvolumen entspricht, in die fertig vergossene Säule gebracht, die nach dem Verdampfen des Äthers unter Spülung mit Helium langsam aufgeheizt wird. — Die beschriebene Anordnung ist zur Ermittlung der *Verteilung der n-Paraffine (C_{20}—C_{30}) in Erdölwachsen* benutzt worden. Die mitgeteilten Werte stimmen mit massenspektro-

metrischen Analysenangaben gut überein. Gleichzeitig mit den n-Paraffinen treten die in den Proben enthaltenen Cyclo- und Isoparaffine als nichtdifferenzierter Untergrund aus der Kolonne aus.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 25—27 (1958). Res. Lab., Shell Oil Co., Houston, Tex. (USA.). H. HARTKAMP

Spektrochromatographie. J. FRANC und J. JOKL[1] beschreiben einen Apparat, der es gestattet, die bei der Gas-Flüssigkeitschromatographie erhaltenen Fraktionen laufend UV-absorptionsspektrophotometrisch zu prüfen. Abb. 1 enthält die schematische Darstellung des spektrophotometrischen Teiles des „Spektrochromatographen". Die einzelnen Fraktionen, die die chromatographische Säule verlassen, strömen gemeinsam mit dem Trägergas durch die Küvette *K*, ein Glasrohr von 20 cm Länge und 4—5 mm Innendurchmesser mit Quarzfenstern zum Durchtritt des UV-Lichtes der Wasserstofflampe *H*. Das Licht geht dann durch den Spalt des Monochromator *M* (Spiegelmonochromator Zeiss mit Quarzprisma). Am Monochromator wird die geeignete Wellenlänge eingestellt, bei der die Bestandteile der aufgetrennten Probe in UV-Gebiet absorbieren. Am Austrittsspalt ist der Photomultiplikator *F* angeordnet, der durch die stabilisierte Stromquelle *Z* (oder eine Serie von 120 V-Anodenbatterien) mit hoher gleichgerichteter Spannung (720 V) gespeist wird. *P* ist ein Ausschalter, *MAW* das elektronische Schreibgerät. Als chromatographische Säule dient ein U-förmiges Glasrohr von 140 cm Länge und 6 mm ⌀, dessen Füllung aus mit 44% Dioctylphthalat imprägnierter Kieselgur (bei Äthylbenzol enthaltenden Proben aus mit 35% 3- und 4-Nitrophthalsäuredimethylester imprägnierter Kieselgur) besteht. Die Säule kann in einem Thermostaten auf der Arbeitstemperatur (125° C) gehalten werden. Als Anwendungsbeispiel wird die *Analyse von Gemischen der in technischen Proben isomeren Xylole* beschrieben, die außerdem noch Benzol und Toluol enthalten. Man kann chromatographisch nur das o-Xylol von dem Gemisch m- und p-Xylol trennen. Die beiden letzten Bestandteile werden UV-spektrophotometrisch nebeneinander bestimmt. Als Trägergas dient Stickstoff mit der Strömungsgeschwindigkeit 28—30 ml/min. Der Monochromator wird auf 2520 Å eingestellt. Zur Analyse werden 2—4 mg Probe in einer Ampulle eingebracht, die nach Erreichen der Arbeitstemperatur (125° C) in einer einfachen Vorrichtung (Bohrung eines Glashahnes) zerbrochen wird. Nach Durchführung der ersten Bestimmung wird die Probe mit Cyclohexan oder Benzol 10fach verdünnt, worauf die Bestimmung auf die gleiche Art, jedoch mit Messung bei einer zweiten Wellenlänge (2190 Å) wiederholt wird. Aus dem Verhältnis der Extinktionen bei den beiden Wellenlängen können die Anteile von m-und p-Xylol berechnet oder graphisch ermittelt werden. Das Verfahren gibt für die in größeren Gehalten vorliegenden Bestandteile gut reproduzierbare Werte. Bei dem in kleinster Menge vorliegenden Bestandteil (m-Xylol) sind die relativen Fehler naturgemäß am größten (in derselben Probe schwanken die Ergebnisse zwischen 0 und 4% m-Xylol).

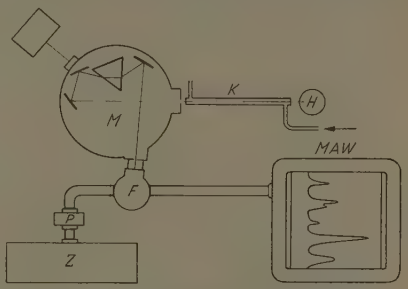

Abb. 1 Spektrophotometrischer Teil des Spektrochromatographen von FRANC und JOKL

[1] Chem. Listy **52**, 276—282 (1958) [Tschechisch]. Forsch.-Inst. organ. Synth., Pardubice-Rybitví (ČSR). A. KURTENACKER

Aussalzchromatographie. Zur *Trennung aliphatischer und Polyglykoläther* benutzen R. SARGENT und W. RIEMAN III[1] ihr schon früher beschriebenes Verfahren der *Aussalzchromatographie* an Ionenaustauschersäulen[2]. Im vorliegenden Falle hat sich der Austauscher Dowex 50-X4, 200—400 mesh, gegenüber Dowex 50-X8, Dowex 1-X4 und Dowex 1-X8 wegen seiner höheren Trennschärfe als vorteilhaft erwiesen. Unter gleichbleibenden Arbeitsbedingungen lassen sich die Verteilungskoeffizienten C der einzelnen Substanzen durch die Gleichung $U^* = CV + V$ darstellen, worin U^* das Eluatvolumen bis zum Durchbruch des Maximums und V das freie Volumen der Austauscherkolonne ist. Die Werte von C hängen von der Konzentration M des Elutionsmittels — Verff. benutzen Ammoniumsulfat — in folgender Weise ab: $\log C = \log C_0 + kM$. Die Werte von C_0,C und von der Aussalzkonstanten k werden für eine Reihe von Äthern und Polyglykoläthern mitgeteilt (Tabelle im Original). Die Aussalzkonstanten k erreichen bei stärker vernetzten Austauschern (Dowex 50-X8) höhere Werte. Die Arbeitsbedingungen für die Trennung zweier Stoffe lassen sich bei bekanntem C aus der Gleichung $U^* = CV + V$ berechnen. — Entsprechende Versuche zur *Trennung von Carbonsäuren* durch Aussalzchromatographie sind fehlgeschlagen, während sie sich durch Ionenaustausch trennen lassen.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 197—203 (1958). Rutgers Univ., New Brunswick, N. J. (USA). — [2] SARGENT, R., u. W. RIEMAN III: Anal. chim. Acta **17**, 408 (1957); vgl. diese Z. **162**, 364 (1958). H. HARTKAMP

Die von A. BREYER und W. RIEMAN III[1] beschriebene Trennung von *Aldehyden und Ketonen* durch *Aussalzchromatographie* wird nach dem gleichen Prinzip vorgenommen. Die Verfahrensprüfung ergab, daß bei Probenmengen von je 0,05—0,1 mMol und bei Elutionsgeschwindigkeiten von 0,2—0,8 ml/min übereinstimmende Elutionskurven erhalten werden. Bei größeren Probenmengen nehmen die bis zum Substanzdurchbruch notwendigen Eluatvolumina U^* ab, besonders bei Substanzen mit hohen Verteilungskoeffizienten C. Mit zunehmendem Vernetzungsgrad des Austauschers (Dowex 1-X2, 1-X4, 1-X8 und 1-X10) steigen die Selektivität der Trennungen und die Breite der Elutionsbanden an. Die mit wäßrigen Ammoniumsulfatlösungen wechselnder Konzentration als Elutionsmittel an Dowex 1-X4 und 1-X8 ermittelten Werte der Verteilungskoeffizienten und der Aussalzkonstanten k werden für eine größere Anzahl von aliphatischen *Aldehyden*, *Ketonen* und *Diketonen* tabellarisch mitgeteilt. Ein *Gemisch aus Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd und Butyraldehyd* kann innerhalb 3 Std an einer 30 cm langen, mit Dowex 1-X8 (200 bis 400 mesh) in der Sulfatform beschickten Säule (3,9 cm² Querschnitt) durch Gradientenelution [150 ml 4 m $(NH_4)_2SO_4$, anschließend 0,5 m $(NH_4)_2SO_4$] quantitativ zerlegt werden. Hier und in anderen Fällen stimmen die gemessenen und die berechneten Werte von U^* sehr gut überein. Im Falle stufenweiser Gradientenelution mit $(n + 1)$ Elutionsmitteln ist U^* nach folgender Gleichung zu berechnen: $U^* = V + \Sigma U_n + C_{n+1}\left(V - \Sigma \frac{U_n}{C_n}\right)$, worin V das freie Säulenvolumen, U_n das tatsächlich verbrauchte Volumen des n-ten Elutionsmittels und C_n der zu diesem Elutionsmittel gehörige Verteilungskoeffizient der betreffenden Substanz sind. Bei der Trennung von Aldehyden und Ketonen werden die Ketone jeweils vor den entsprechenden Aldehyden mit gleicher Kohlenstoffzahl eluiert. Die Carbonylverbindungen werden in den Eluaten über die beim Umsatz mit Hydroxylammoniumchlorid auftretenden p_H-Änderungen bestimmt.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 204—213 (1958). Rutgers Univ., New Brunswick, N. J. (USA). H. HARTKAMP

Über Strom-Spannungskurven von Ionenaustauschern berichten A. PETER und J. COURSIER[1]. Verff. führen ihre Messungen an mit Metallionen beladenen, getrock-

neten Kationenaustauschern durch und erhalten Strom-Spannungskurven, die denen von wäßrigen Lösungen gleichen. Auch die Strom-Zeitkurven bei konstanter Spannung entsprechen denen wäßriger Lösungen.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 40—44 (1958). École Sup. Physique Chim., Paris (Frankreich). H. WUNDERLICH

Zur Berechnung der Mengen an Eluierlösungen, die zur Trennung zweier Ionen auf einer Austauschersäule erforderlich sind, stellen J. COURSIER und J. HURÉ[1] unter Verwendung der Verteilungskoeffizienten Gleichungen auf, deren Ableitung im Original nachgelesen werden möge. Das Verfahren ist auf die Trennung von Natrium und Kalium an Dowex 50 mit Hilfe von Calcium als Eluierion angewendet worden. Die berechneten und gefundenen Volumina an Eluierlösung stimmen gut überein.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 272—281 (1958). Commissariat Énergie Atom., Saclay (Frankreich). R. KLEMENT

Zur quantitativen Berücksichtigung des elektroosmotischen Effekts bei der papierelektrophoretischen Bestimmung von Beweglichkeiten haben Y. LEGOUX und S. DE MENDE[1] die Elektroosmose in Abhängigkeit vom p_H-Wert an 8%iger Dextrinlösung in Michaelis-Pufferlösungen von p_H 1,0—10,0 (Ionenstärke 0,1) auf Papier Arches Nr. 302 gemessen und bei p_H 6—8 ein Maximum beobachtet, auch wenn um den rein hydrodynamischen Fluß korrigiert wird. Messungen in Veronal-Veronalnatrium-Pufferlösungen (p_H 8,6) und Veronalnatrium-Natriumacetat-Salzsäurelösung (p_H 8,55) bestätigten den theroretisch erwarteten Zusammenhang, daß der elektroosmotische Effekt mit der Quadratwurzel der Ionenstärke linear abfällt, so lange nicht zu hohe Ionenstärken verwendet werden (bis 0,3 gemessen). In Lösungen größerer p_H-Werte als 10 lassen sich die Abhängigkeiten nicht mehr messen, da dann die Anfärbung der Dextrinzonen mit Jod versagt.

[1] C. R. Acad. Sci. **245**, 2048—2051 (1957).
K. CRUSE

Für potentiometrische Titrationen geringer Volumina nichtwäßriger Lösungen hat J. T. STOCK[1] ein Differenz-Elektrodensystem mit Saugwirkung angegeben. In Abb. 1 ist *A* die 10 mm lange haarnadelförmig geformte Indicatorplatinelektrode, *B* die „gebremste" Bezugselektrode aus Platin, die am Ende in den Glasverschluß *C* eingeschmolzen ist. Das Rohr *D* kann durch Ansaugen bei *E* über den Pumpkolben *F* gehoben werden, so daß bei Wiederabsenken die Elektrode *B* mit Ausgangslösung umgeben ist. Die geringen Dimensionen der Rohre (4—5 mm) erlauben es, Proben von nur 2 ml an diesen Elektroden zu analysieren. Damit die angesaugte Ausgangslösung (0,1 ml) das Rohr *D* nicht benetzt, wird vor Inbetriebnahme stark siliconisiert. An acidimetrischen Redox- und Fällungstitrationen hat sich die Anordnung gleich gut bewährt.

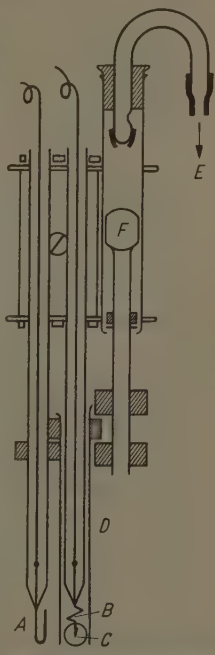

Abb. 1. Elektrodenanordnung nach STOCK

[1] Analyst **83**, 57—59 (1958). Univ. Storrs, Conn. (USA.). K. CRUSE

Von systematischen Untersuchungen zur potentiometrischen Analyse von Säuregemischen mit Tetra-n-butylammoniumhydroxyd[2] in Wasser-Isopropylalkohol-Mischungen berichten G. A. Harlow und G. E. A. Wyld[1]. Titriert wird stets mit 0,2 n Tetrabutylammoniumhydroxydlösung in Isopropylalkohol an der Glaselektroden-Kalomelelektrodenkette, die gegen wäßrige und nichtwäßrige Pufferlösung geeicht ist. Bei Titration von Schwefelsäure, Oxalsäure und Bernsteinsäure bei steigendem Gehalt an Isopropylalkohol wird festgestellt, daß (entgegen der Titration in Wasser) stets zwei Äquivalenzpunkte ablesbar sind, vor allem wenn der Isopropylalkoholgehalt auf über 50% erhöht wird. Die aus der halbneutralisierten Lösung in üblicher Weise abgelesene scheinbare Stärke der beiden Säurestufen unterscheidet sich, mit dem Isopropylgehalt zunehmend, in reinem Alkohol am stärksten. Analog verhalten sich Gemische von Überchlorsäure und Eisessig. Auch der Verlauf der potentiometrischen Kurven bei Titration von Schwefelsäure, p-Toluolsulfonsäure und Eisessig im Gemisch in Pyridin, sowie von Schwefelsäure und Eisessig in Benzol bzw. in Aceton und schließlich der Einfluß einer Änderung der Lösungsmittelzusammensetzung (während der Titration) auf die potentiometrische Kurve werden erörtert. Ausdrücklich wird auf den in Lösungen mit geringem Wassergehalt besonders erhöhten Potentialsprung im Äquivalenzpunkt hingewiesen. Die Ergebnisse und Zusammenhänge werden eingehend bezüglich der relativen Aciditäten und des Mediumeffekts diskutiert.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 69—72 (1958). Shell Development Co., Emeryville, Calif. (USA.). — [2] Cundiff, R. H., u. P. C. Markunas: Analyt. Chemistry **28**, 792 (1956); Harlow, G. A., C. M. Noble u. G. E. A. Wyld: Analyt. Chemistry **28**, 787 (1956); vgl. diese Z. **155**, 280, 281 (1957). K. Cruse

In einer zweiten Untersuchungsreihe sind G. A. Harlow und G. A. E. Wyld[1] dem *Einfluß der Acidität* des mit dem Tetra-n-butylammoniumhydroxyd als Titranden zugefügten Lösungsmittels bei Titration sehr schwacher Säuren in Aceton und in Pyridin nachgegangen. Allgemein wird festgestellt, daß bei Titration von *Phenol* in Aceton und in Pyridin, oder von *2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol* in Pyridin die ausgeprägtesten Potentialsprünge im Äquivalenzpunkt dann erhalten werden, wenn der Titrand in einem Lösungsmittel möglichst geringer Acidität gelöst ist[2]. Methanol ist in dieser Hinsicht dem Wasser gleich zu setzen, die Potentialsprünge wachsen bei Übergang zu Äthylalkohol und erst recht bei Verwendung von Isopropylalkohol. Da die Größe des Potentialsprungs mit steigender Menge des zur Titration verwendeten Titrand-Lösungsmittels abnimmt, sollten stets möglichst konzentrierte Lösungen des Titranden verwendet werden.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 73 (1958). — [2] Siehe auch J. Hine u. M. Hine: J. Amer. chem. Soc. **74**, 5266 (1952). K. Cruse

Polarographie. W. Kemula und Z. Kublik[1] verwenden den *hängenden Quecksilbertropfen als Elektrode* zur Bestimmung kleiner Mengen Al^{3+} (etwa 10^{-3} Mol/l), sehr kleiner Mengen Li^{+} (etwa 10^{-5} Mol/l) und zum Nachweis kleinster Mengen Cu^{2+}, Tl^{+}, Pb^{2+}, Cd^{2+} und Zn^{2+} (etwa 10^{-8} Mol/l). Die Konstruktion der Elektrode aus einem Hg-Tropfen von einer bestimmten, leicht reproduzierbaren Größe und die der Elektrolysezelle sind einfach (Abb. 1). Eine entsprechende Menge Hg wird mittels einer Schraube in die Capillare gepreßt, deren Oberfläche mit einer sehr dünnen Siliconfettschicht bedeckt ist. Mit einem kleineren Tropfen von 0,64 mm Durchmesser, 1,3 mm^2 Oberfläche und 1,9 mg Gewicht sind bessere Resultate als mit einem größeren erzielt worden. Die Elektrolysierzelle hat ein Volumen von 3—15 ml, gerührt wird mit einem regelbaren Magnetrührer. Die gelöste Luft wird durch Einleiten eines inerten Gases aus der Analysenlösung entfernt. Auf Temperatur-

konstanz ist zu achten. Reagentien von extremer Reinheit werden durch genügend langes Elektrolysieren mit der Hg-Elektrode hergestellt. Die Bestimmung des am Hg-Tropfen unter Amalgambildung abgeschiedenen Metallions wird von den Verff. 1. mit einer oscillopolarographischen Anordnung, 2. durch Registrieren des als Minimum erscheinenden Oxydationsstromes des Amalgams durchgeführt. Für die erste Methode geben die Verff. zwei Verfahren an: a) Nach einer längeren Gleichstromelektrolyse unter Abscheidung des zu bestimmenden Ions am Hg-Tropfen kann man Schlüsse auf die Konzentration des Ions in der Lösung ziehen, wenn man an die Elektroden eine Wechselspannung anlegt und das Verschwinden der Einschnürungen (bestimmte Maxima und Minima) auf dem Oscillogramm verfolgt, wozu ein Fluorescenzschirm von langer Fluorescenzzeit erforderlich ist. b) Die Ionen werden an dem Hg-Tropfen abgeschieden und die dabei auftretenden Einschnürungen der Kurve $dV/dt = f(V)$ beobachtet. — Diese Verfahren erproben die Verff. an der *Bestimmung von Aluminium und Lithium*. Die Bestimmung von Li^+ von etwa 10^{-5} Mo/l ist in Gegenwart von Na^+, Ca^{2+}, Ba^{2+}, Cl^-, Br^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, ClO_4^- möglich, dabei ist die günstigste Zusammensetzung der Lösung: 1,25 m KCl-Lösung mit $1—2 \cdot 10^{-3}$ m Al^{3+}. Viel empfindlichere Messungen werden erzielt durch Registrierung des Oxydationsstromes des Amalgams bei einem für das amalgambildende Metall charakteristischen Potential und Messung des auftretenden Minimums. Nach dieser Methode lassen sich geringste *Verunreinigungen von* 10^{-8} *Mol/l* Cu^{2+}, Tl^+, Pb^{2+}, Cd^{2+} *und* Zn^{2+} *in p.a.-Reagentien, wie Salzsäure, KCl- und* K_2SO_4*-Lösungen* erkennen, wenn man mit einem genügend empfindlichen Galvanometer (10^{-9} A/mm/m) mißt. Verff. illustrieren diese Methode mit Vergleichspolarogrammen, aufgenommen mit der gewöhnlichen Hg-Tropf-Polarographie und mit dem Oxydationsstrom-Verfahren am hängenden Hg-Tropfen. Zur quantitativen Analyse empfehlen die Verff. eine Eichung durch Zugabe eines geringen Volumens einer Lösung bekannter Konzentration und die Auswertung aus den vor und nach Zusatz erhaltenen Minima.

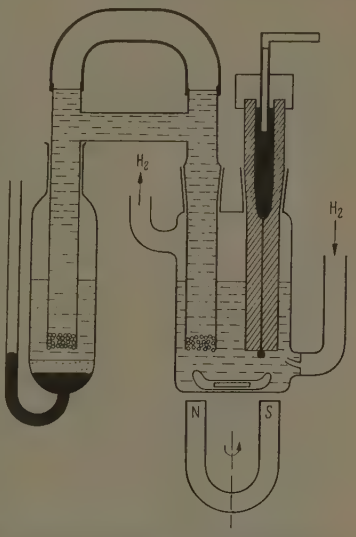

Abb. 1. Anordnung zur Polarographie mit hängendem Quecksilbertropfen nach KEMULA und KUBLIK

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) 18, 104—111 (1958). Univ. Warschau (Polen).
R. FRESENIUS

Über interessante Ergebnisse zur Polarographie in Acetonitril an der Quecksilbertropfelektrode berichten J. F. COETZEE und I. M. KOLTHOFF[1] in Ergänzung und Fortsetzung zu früheren Messungen an festen Elektroden[2]. An kationischen, anionischen und ungeladenen Brönsted-Säuren werden in 10^{-3} m Lösungen mit Tetraäthylammoniumperchlorat (0,1 n) als Leitsalz im allgemeinen gut ausgebildete Stufen erhalten, die allerdings nicht reversibel sind. Die gegen eine wäßrige, gesättigte Kalomelelektrode gemessenen Halbstufenpotentiale betragen:

Überchlorsäure	—0,70 V	2,5-Diäthylaniliniumion	—1,43
Bromwasserstoff	—0,90	Fluorvaleriansäure	
2,5-Dichloraniliniumion	—1,00	(C_5F_{12} COOH) etwa	—1,5
Chlorwasserstoff	—1,06	Oxalsäure	—1,55
p-Toluolsulfonsäure	—1,20	Phosphorsäure	—1,75
Schwefelsäure	—1,20	Benzoesäure	—2,1
		Essigsäure	—2,3

Das Halbstufenpotential für Überchlorsäure wird mit steigendem Wassergehalt negativer, was nicht durch die Umsolvatisierung des Protons allein erklärt werden kann, sondern auch mit der Änderung der Überspannung zusammenhängt. Der Diffusionsstrom der Stufe sinkt bei Gehalten von über 2% Wasser. In reinem Acetonitril (Wassergehalt $1{,}3 \cdot 10^{-3}$ m) sind die Stufenhöhen für $5 \cdot 10^{-4}$ bis $5 \cdot 10^{-3}$ m Lösungen den Konzentrationen proportional. Aus den polarographischen und aus neuen Leitfähigkeitsmessungen wird die Überführungszahl für ClO_4 zu 0,57 und die Diffusionsstromkonstante für Überchlorsäurelösung zu 3,40 bestimmt. Schwefelsäure, Oxalsäure und Phosphorsäure verhalten sich wie einbasische Säuren, halbneutralisierte Oxalsäure zeigt keine Reduktionsstufe mehr. — Einige Amine liefern gut auswertbare anodische Stufen. In 10^{-3} m Lösungen mit 0,1 n Natriumperchlorat als Leitsalz werden als „Auflösungspotentiale" angegeben: für Tribenzylamin —0,05, für n-Butylamin +0,05, für Ammoniak +0,10 und für Anilin +0,45 Volt, gegenüber Quecksilber mit +0,60 Volt. Der Diffusionsstrom dieser Stufen ist für $4 \cdot 10^{-4}$ bis $5 \cdot 10^{-3}$ m Lösungen der Konzentration direkt proportional. — Die Amine lassen sich daher auch amperometrisch mit 0,1 n Überchlorsäure titrieren, wenn einfach mit 0,1 n Natriumperchlorat als Leitsalz und bei +0,5 V gearbeitet wird. Die Titration gelingt ebenso bei Verwendung des Reduktionsstromes überschüssiger Überchlorsäure als Indicator (bei —1,1 Volt). Bei Titration von Tribenzylamin sind nach beiden Methoden Fehler von —4% bzw. —2,5% festgestellt worden. Bei der amperometrischen Titration von Harnstoff bei —0,90 Volt betrug der Fehler +5%. Ein Sauerstoffgehalt gibt sich in Acetonitril mit Natriumperchlorat oder Kaliumrhodanid als Leitsalz durch zwei Stufen bei —0,75 und —1,4 Volt zu erkennen. Bei Verwendung von Tetraäthylammoniumperchlorat oder -bromid als Leitsalz liegt die 2. Stufe bei —2,2 Volt. Auf einige Anomalitäten, insbesondere der zweiten Stufe wird hingewiesen, der Reduktionsmechanismus und die Elektronigkeit der Reaktion werden diskutiert.

[1] J. Amer. chem. Soc. **79**, 6110—6115 (1957). Univ., Minneapolis, Minn. (USA).— [2] Kolthoff, I. M., u. J. F. Coetzee: J. Amer. chem. Soc. **79**, 870, 1852 (1957).

K. Cruse

D. L. Love[1] beschreibt *polarographische Methoden zur qualitativen und quantitativen Analyse von radioaktiven Isotopen*. Das Prinzip ist die elektrolytische Abscheidung radioaktiver Kationen an einer genügenden Anzahl Quecksilbertropfen bei bestimmten, für die Ionenart charakteristischen Potentialen. Die Identifizierung der amalgamierten aktiven Isotope kann z. B. mit einem γ-Strahlenspektrometer erfolgen. Verf. verwendet die in Abb. 1 gezeigte 18 cm hohe, polarographische Zelle. Man gibt Quecksilber in den Seitenarm, in dem sich ein Pt-Blech befindet, und füllt die Zelle bei geschlossenem Hahn mit CCl_4 bis gerade unterhalb der Hg-Elektrode. Wenn keine Hg-Bezugselektrode verwendet werden kann, läßt sich auch eine durch ein Diaphragma abgetrennte gesätt. Kalomelelektrode in die Lösung eintauchen. Die aktive Lösung wird auf das CCl_4 gegeben und der Kontakt mit der Bezugselektrode hergestellt. Dann wird die Hg-Tropfelektrode in die Lösung eingetaucht. Der Zweck des großen CCl_4-Volumens im kommunizierenden Nebengefäß ist die Konstanthaltung der Höhe der Trennungsschicht zwischen aktiver Lösung und CCl_4, wenn der Hg-Tropfen durch die Lösung fällt und durch Öffnen des Hahnes

abgetrennt wird. Um zu vermeiden, daß am Hg-Tropfen aktive Lösung nach dem Abtrennen mitgerissen wird, läßt man den Tropfen in ein Reagensglas mit etwa 0,5 ml CCl_4 fallen und saugt dann das CCl_4 am Vakuum ab. Das gesammelte Hg wird in ein frisches, von Aktivität freies Reagensglas gegeben, um von der etwa an den Wänden des ersten Reagensglases haftenden aktiven Flüssigkeit abzutrennen. Das abgetrennte Hg wird dann entweder auf γ-Aktivität in einem NaJ(Tl)-Kristall-γ-Zähler gezählt, oder es wird das γ-Spektrum mit einem γ-Spektrometer gemessen. Aus diesen Messungen lassen sich Zerfallskonstanten und γ-Energien der gesuchten Isotope ermitteln. β-Energien und Zerfallskonstanten lassen sich nach Auflösen des Tropfens in wenig verd. Salzsäure und Auftragen der Lösung auf einen dünnen Kunststoffilm und nach Eintrocknen mit einem 4π-β-Zähler erhalten. Durch Prüfung und Anwendung des Verfahrens auf Lösungen von ^{60}Co mit und ohne inaktiven Träger wird gezeigt, daß auf die Verwendung von inaktivem Träger verzichtet werden kann. Verf. wendet das Verfahren erfolgreich auf die *Trennung und Bestimmung von Ruthenium-106 und Rhodium-106* aus einer Probe aktiver Spaltprodukte mit einer Vielzahl von aktiven Isotopen an.

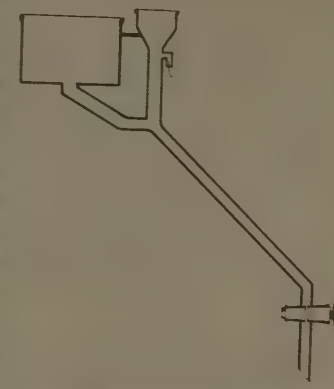

Abb. 1. Polarographische Zelle nach Love

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 72—80 (1958). Naval Radiol. Defense Lab., San Francisco, Calif. (USA). R. Fresenius

Die Verwendung der rotierenden Quecksilbertropfelektrode bei polarographischen Analysen und amperometrischen Titrationen von mikromolaren Lösungen. N. Tanaka, T. Koizumi, T. Murayama, M. Kodama und Y. Sakuma[1] wenden die von W. Stricks und I. K. Kolthoff[2] beschriebenen neuen Elektroden an. Für die DC (Direct Current)-Polarographie wird mit Hilfe dieser Elektrode eine 10fach gesteigerte Empfindlichkeit erzielt, die AC (Alternating Current)-Polarographie wird jedoch nicht wesentlich verbessert. Bei Verwendung eines DC-Polarographen stellen Verff. bei der Bestimmung von Blei Proportionalität zwischen Grenzstrom und Konzentration innerhalb des Konzentrationsbereiches von $3 \cdot 10^{-4}$ bis $3 \cdot 10^{-7}$ m fest. Die Strom-Spannungskurven werden in entlüfteter 0,1 und 1,0 m KCl-Lösung mit $5 \cdot 10^{-6}$ m LEO (Polyoxyäthylenlauryläther) als Maximumunterdrücker gegen die gesätt. Kalomelelektrode bei $25 \pm 0{,}1°$ C aufgenommen. — Das Verfahren wird zur *Bestimmung des Bleigehaltes in reinstem Elektrolytzink* angewendet. Die Probe wird dazu in konz. Salzsäure in Gegenwart einer Spur $CoCl_2$ gelöst, der Säureüberschuß abgedampft und der Rückstand in soviel Wasser, das $5 \cdot 10^{-6}$ m Polyoxyäthylenlauryläther enthält, aufgenommen, daß eine 1 m $ZnCl_2$-Lösung entsteht. — Amperometrische Titrationen von Cu^{2+},- Pb^{2+}- und Cd^{2+}-Lösungen mit ÄDTA werden unter Verwendung der rotierenden Quecksilbertropfelektrode als Indicatorelektrode in Acetatpufferlösung vom p_H-Wert 4,75 und der Ionenstärke 0,1 mit $1{,}5 \cdot 10^{-6}$ m (für Pb und Cd) oder $2 \cdot 10^{-5}$ m (für Cu) Polyoxyäthylenlauryläther durchgeführt.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 97—103 (1958). Fac. Sci. Tôhoku Univ., Sendai (Japan). — [2] J. Amer. chem. Soc. **78**, 2085 (1956). Siehe auch N. Tanaka: J. jap. Chem. **10**, 814 (1956). R. Fresenius

Eine Übersicht über die Möglichkeiten des Einsatzes von Radionukliden zur Untersuchung sowohl wissenschaftlicher als auch technischer Probleme gibt E. Broda[1]. Die beschriebenen Verfahren lassen sich unter folgenden drei Gesichtspunkten zusammenfassen: *1. Indicatormethode.* Das Verhalten eines Elements läßt sich hiernach studieren, indem es mit einer bekannten Aktivität des gleichen Elements markiert wird, die nachher das chemische und gegebenenfalls physikalische Verhalten des betreffenden Elements indiziert. — *2. Isotopenverdünnungsmethode.* Durch radioaktive Indizierung eines bestimmten Elements läßt sich dessen Verbleib innerhalb chemischer Umsetzungen — auch in Gegenwart von Fremdelementen — quantitativ verfolgen. — *3. Die Aktivierungsanalyse* dient der quantitativen Bestimmung zunächst inaktiver Elemente in irgenwelchen Gemischen, sofern die Möglichkeit besteht, daß diese Elemente — z. B. in einem Reaktor durch einen (n; γ) Prozeß — aktiviert werden können und sich dann durch ihre typischen radiophysikalischen Eigenschaften (Strahlenart und Energie sowie Halbwertszeit) zu erkennen geben. Dieses Verfahren läßt sich sehr empfindlich gestalten, so daß unter Umständen noch Mengen von < 1 μg nachgewiesen werden können.

[1] Chem. Techn. **10**, 7—11 (1958). Univ. Wien (Österreich). H. Reuter

Einfache Verfahren zur Bestimmung der Viscosität werden von W. Ruziczka[1] beschrieben. Bei der Methode nach Trözmüller, Wien, mißt man die Ausflußgeschwindigkeit aus einer weiten Bürette, z. B. von 75 ml Inhalt, mit normiertem Glashahn von 3 mm Bohrung. Bei der noch einfacheren Luftblasenmethode des Verf. wird die Geschwindigkeit des Aufsteigens einer Luftblase (deren Größe nicht genau normiert werden muß) in einer Glasröhre gemessen. Man verwendet 25 cm lange, beiderseits mit Korkstöpsel verschließbare Glasröhren von 12 mm innerem Durchmesser. Die Messungen können bei Raumtemperatur oder, bei der Untersuchung zu viscoser Proben, bei höheren Temperaturen erfolgen, indem man die Glasröhren im letzten Fall in Wasser von der gewünschten Temperatur taucht. Als Testproben können z. B. Gemische von Ricinusöl und Palatinol C (Weichmacher) in verschiedenen Mischungsverhältnissen dienen. Die angebenen Verfahren liefern trotz ihrer Einfachheit Werte, die mit den nach exakten Methoden gewonnenen Zahlen recht gut in Einklang stehen. Die Verfahren werden zur Prüfung der Rohmaterialien und Erzeugnisse der Lackindustrie, zu raschen zolltechnischen Prüfungen u. dgl. empfohlen.

[1] Österr. Chem.-Ztg. **53**, Heft 9/10 (1952); **54**, Heft 11/12 (1953); Die Zollwacht **5**, 16—17 (1957). Bundesfinanzverwaltung Wien. H. Kurtenacker

Komplexometrie (ÄDTA-Titrationen). R. Přibil[1] bespricht in einem ausführlichen Überblick einige bekannte Titrationsmethoden, und weist darauf hin, daß mit Hilfe der Ringbomschen Titrationskurven neue Verfahren ausgearbeitet werden können. Besonders eingehend wird über einige neue komplexometrische Indicatoren und ihre Anwendungsmöglichkeiten berichtet.

In einem weiteren Bericht beschäftigt sich R. Přibil[2] mit dem Problem, die komplexometrische Titration möglichst selektiv zu gestalten. Verschiedene Faktoren, die die Komplexbildung der einzelnen Elemente mit ÄDTA beeinflussen, werden diskutiert. Außerdem werden einige neue metallspezifische Indicatoren und ihre Anwendungsmöglichkeiten besprochen.

[1] Chem. Weekbl. **1958**, 149—154 [Holländisch] (Mit engl. Zus.fass.). — [2] Analyst **83**, 188—195 (1958). Akad. Wiss., Prag (ČSR). K. Machner

A. J. Barnard jr., W. C. Broad und H. Flaschka[1] behandeln in Fortsetzung ihres Berichtes über die Methoden der Endpunktsbestimmung bei komplexometrischen Titrationen[2] die Stoffe *Sulfosalicylsäure, Salicylsäure, Tiron, Brenzcatechin, Pyrogallolcarbonsäure, Zinkon, Gallocyanin, Hämatoxylin, Dithizon, Murexid, Kojisäure, Ferron (Loretin), Ascorbinsäure, Thioglykolsäure, Chloranilsäure, Meconsäure, Thioharnstoff, Thiocyanation, Jodidion, Chromotrop 2 R, Azoxin Scharlachlack C, Brillantkongoblau BFL, Naphtholviolett*, verschiedene Azofarbstoffe, Phthaleine, Sulfophthaleine und andere in ihrer Anwendung als visuelle Indicatoren. Weitere Abschnitte umfassen besondere Formen der visuellen Endpunktsbestimmung (Trübung, Fluorescenz), ferner die Endpunktsbestimmung durch Redox-Effekte *[Zersetzungsprodukt von Bindschedlers Grün, Variaminblau B (Base), Hexacyanoferrat (III/II) + Dimethylnaphthidin bzw. + Benzidin, Kakothelin, Diphenylcarbazid, Diphenylcarbazon, 2,6-Dichlorphenolindophenol]*, die photometrische Titration ohne und mit Indicatoren, die Endpunktsbestimmung durch thermochemische Effekte und die elektrometrischen Arten der ÄDTA-Titration (potentiometrische, chronopotentiometrische, amperometrische, konduktometrische, Hochfrequenz- und coulometrische Titrationen). Insgesamt werden 454 Literaturhinweise gebracht; den Abschluß bildet ein nach den zu bestimmenden Elementen geordnetes Register.

[1] Chemist-Analyst **46**, 46—56, 76—84 (1957). J. T. Baker Chemical Comp., Phillipsburg, New Jersey, u. Univ. Chapel Hill, North Carolina (USA). — [2] Chemist-Analyst **45**, 86—93, 111—112 (1956); **46**, 18—28 (1957); vgl. diese Z. **160**, 143 (1958).

H. Kurtenacker

R. Belcher, R. A. Close und T. S. West[1] untersuchen mehrere *o-, o'-Dihydroxyazofarbstoffe* auf ihre Eignung als *Indicatoren bei chelatometrischen Titrationen mit ÄDTA*. Außer den bereits in der Literatur beschriebenen Indicatoren „Eriochrome Blue Black B und R", „Eriochromschwarz T", „Ponceau 3 R" und „Eriochromrot B", deren Anwendungsbereich überprüft und erweitert wird, beschreiben die Autoren mehrere Indicatormischungen zur Erzielung eines besseren Kontrastes während des Umschlages. So schlägt *Ponceau 3 R* im Gemisch mit *Xylencyanol FF* bei der Kupfertitration von Hellgrün nach Purpur um. Ein neuer Indicator ist „Diamond Green B oder 3 G" (Dinatriumsalz der 5-[-1-(4-Sulfo-1,8-dihydroxy-2-naphthylazo)-4-naphthylazo]-salicylsäure), der in ammoniakalischer Lösung die Titration von Calcium- und Strontiumionen gestattet. In Gegenwart von NaOH stören Magnesiumionen nicht. Der Umschlag erfolgt von Rot nach Purpur und ist sehr scharf. Größere NaOH-Mengen sind zu vermeiden, da sie den Indicator zerstören. Mehrere kontrastarme und unbrauchbare Farbstoffe werden erwähnt. Wegen näherer Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden.

[1] Chemist-Analyst **46**, 86—88 (1957). Univ. Birmingham (England).

H. Zimmer

Untersuchungen über verschiedene Indicatoren, bekannte und bisher unbekannte, führt R. Belcher[1] durch. — Bei der Titration nach Mohr steigt bei Zugabe von K_2CrO_4 der p_H-Wert, wodurch besonders bei Anwesenheit von Ammoniumsalzen Fehler entstehen können. Diese Störung wird vermieden, wenn ein *Chromat-Dichromatgemisch* (4,2 g K_2CrO_4 + 0,7 g $K_2Cr_2O_7$ in 100 ml) verwendet wird. Der p_H-Wert der Probelösung kann zwischen 5,5 und 10 liegen; er stellt sich nach Zusatz von 1 ml der Indicatorlösung auf 7 ± 0,1 ein. — Das Redoxpotential von *N-Phenylanthranilsäure* ist neu bestimmt und zu 0,88 V gefunden worden, gegenüber dem bisherigen Wert von 1,08 V. Weniger geeignet ist *N-Methyldiphenylaminsulfonsäure*. Als bester Indicator der Diphenylamingruppe wird *Diphenylbenzidinsulfonsäure* angesehen. — Bei der Titration mit Dichromat gegen *Ferroin* muß die

Probelösung 4 m an Schwefelsäure sein, bei der umgekehrten Titration [Eisen(II) in Dichromat] dagegen wird nur in 1 m schwefelsaurer Lösung ein scharfer Umschlag erhalten. — Von anderen Indicatoren aus der Phenanthrolingruppe werden noch erwähnt: 2,2′-*Dipyridyl*, welches ebenso brauchbar wie Ferroin ist. Sein Redoxpotential beträgt 0.98 V. Das gleiche Potential hat 5,6-*Dimethylferroin*, jedoch ist es weniger geeignet als Diphenylamin- und Diphenylbenzidinsulfonsäure. — Als neue Indicatoren für Redoxreaktionen sind auch Naphthalinderivate untersucht worden, allerdings in erster Linie um den Einfluß der verschiedenen Substituenten zu studieren. — Aus der Benzidingruppe haben 3-*Brom* -und 3,3′-*Dibrombenzidin* die Eigenschaften eines Redoxindicators. Sie schlagen von Farblos nach Gelb um und sind besonders für Titrationen mit Cer und Dichromat geeignet. Ihr Redoxpotential liegt zwischen 0,88 und 0.98 V. — Nur kurz gestreift werden einige komplexometrische Indicatoren, z. B. *Solochrom 6 B* und *Omegachrom B* (besonders für Ni). Aus Hydroxyanthrachinonen werden durch Kondensation mit Formaldehyd und Iminodiessigsäure Indicatoren erhalten, die zwischen p_H 5 und 3.8 dem Xylenolorange überlegen sind.

[1] Chim. analytique **40**, 35—38 (1958). Univ. Birmingham (England). G. Denk

Die Störung des Trennungsganges der Kationen bei qualitativen Analysen durch Borat-Ionen haben O. B. Hayes und J. Winterburn[1] untersucht. Die Verff. zeigen, daß im Gegensatz zu den Angaben einiger Lehrbücher die Erdalkaliborate bei Anwesenheit von Ammoniumchlorid löslich bleiben und daher nicht in der Schwefelammoniumgruppe ausfallen. Die Metalle der Schwefelammoniumgruppe selbst bilden aber unlösliche Borate, die Störungen verursachen. Es ist daher wichtig, das Borat vor Anwendung des Trennungsganges wie üblich zu entfernen. Die Verff. empfehlen den Zusatz von 1 ml konz. Salzsäure und 1 ml Methanol, Eindampfen bis zur Trockene, nochmaligen Zusatz von 1 ml Methanol und nochmaliges Eindampfen bis zur Trockne als gutes Mittel zur quantitativen Boratentfernung.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 197—200. Univ. Birmingham (England).
Klaus Brodersen

Die Lötrohrproben bei qualitativen, anorganischen Analysen sind nach Ansicht von R. Belcher, R. Harrison u. W. I. Stephen[1] von großem Wert. Da aber das Blasen eines Lötrohres nur schwer richtig erlernt werden kann und deshalb oft diese wichtigen Vorproben unterlassen werden, haben die Verfasser einen Capillarbrenner entwickelt, mit dessen Hilfe die Lötrohrproben schnell und einfach durchgeführt werden können. Im einfachsten Falle verbindet man das Mundstück des Lötrohres mit der Gasleitung und erhält eine kleine reduzierend wirkende Flamme, die man direkt auf die mit Soda gemischte Probe auf der üblichen Unterlage von Holzkohle richtet.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 201—203. Univ. Birmingham und Techn. Coll. Gloucester (England). Klaus Brodersen

p_H-Standardlösungen in Methanol. C. L. de Ligny und P. F. M. Luykx[1] haben den p_H-Wert verschiedener Standardlösungen in wasserfreiem und wäßrigem Methanol nach derselben Methode bestimmt, die von R. G. Bates[2] zu p_H-Messungen wäßriger Standardlösungen empfohlen wird. Die p_H-Werte der folgenden Pufferlösungen sind bestimmt worden: Succinatpuffer (0,01 m Bernsteinsäure —0,01 m Lithiumhydrogensuccinatlösung) in 100%igem Methanol: p_H 8,67; Salicylatpuffer (0,01 m Salicylsäure —0,01 m Natriumsalicylatlösung) in 100%igem Methanol: p_H 7,48; Oxalatpuffer (0,01 m Oxalsäure —0,01 m Ammoniumhydrogenoxalatlösung) in 100, 90, 70 und 39.1%igem Methanol: p_H 5.73; 3,61; 2,73 bzw. 2,33.

[1] Recueil. Trav. chim. Pays-Bas **77**, 154—156 (1958). Univ. Utrecht (Niederlande). — [2] J. Res. Nat. Bur. Standards **39**, 411 (1947). K. Machner

Die Bestandteile von Azeotropen und von Destillatfraktionen ternärer und quaternärer Lösungsmittelgemische lassen sich, wie J. F. Haskin, G. W. Warren, L. J. Priestley jr. und V. A. Yarborough[1] am Beispiel der *Gemische aus Äthanol, Acetonitril und Triäthylamin, aus Wasser, Äthanol, Acetonitril und Triäthylamin, aus Methanol, Aceton und Essigsäuremethylester, aus 2-Propanol, Methyläthylketon und Chloroform, aus 2-Propanol, 1-Butanol, Essigsäure-n-butylester und Di-n-butyläther* sowie aus *Wasser, 1-Butanol, Essigsäure-n-butylester und Di-n-butyläther* zeigen, mit ausreichender Genauigkeit gasverteilungschromatographisch bestimmen. Zweiphasige Destillatfraktionen werden vor der gaschromatographischen Analyse durch Zusatz eines Lösungsvermittlers (z. B. Butanol) homogenisiert. Mit einem handelsüblichen Gerät (Perkin Elmer Fractometer Modell 154) erreichen die Verff. bei Gehalten über 60% eine Genauigkeit von $\pm$ 0,5%; bei Gehalten von etwa 1% liegt der Bestimmungsfehler bei etwa 10% des angegebenen Wertes. — Bei der Auswertung der Chromatogramme über die Elutionsbandenflächen müssen wegen der unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeiten der einzelnen Komponenten spezielle Eichfaktoren zu Hilfe genommen werden (Tabelle im Original).

[1] Analyt. Chemistry **30**, 217—219 (1958). Union Carbide Chem. Co., South Charleston, W. Va. (USA). H. Hartkamp

Zur potentiometrischen Titration einiger organischer und anorganischer Basen verwenden W. J. Kirsten, A. Berggren und K. Nilsson[1] eine 0,1 n Natriumtetraphenyloboratlösung. Die Titration wird in acetatgepuffertem Reaktionsmedium ($p_H \sim 4{,}6$) unter Verwendung einer Silberelektrode als Indicatorelektrode und einer Glas- oder Kalomelelektrode als Bezugselektrode entweder direkt (*A*) oder durch Rücktitration mit *Oxaditon* (3-Oxapentamethylen-1-triäthylammonium-5-äthyldimethylammoniumditartrat) (*B*) durchgeführt. An die Silberelektrode wird ein Potential von + 500 mV gelegt. Es können nahezu alle Basen titriert werden, die als definierte unlösliche Tetraphenyloborate ausfallen. Störende Halogenide werden mit Hilfe der Ionenaustauschchromatographie eliminiert. — *Ausführung. A.* Die Probelösung mit etwa 1 Milliäquivalent der zu bestimmenden Base wird auf 40 ml verdünnt, mit 5 ml Pufferlösung (p_H 4,6) (140 g $CH_3COONa \cdot 3\,H_2O$ + 60 ml Eisessig auf 1 l verdünnt) versetzt und mit 0,1 n Natriumtetraphenyloboratlösung bis zum Äquivalenzpunkt titriert. — *B.* Man versetzt die Probelösung in einem 25 ml-Meßkolben mit 5 ml der Pufferlösung und einem gemessenen Überschuß an 0,1 n Maßlösung, füllt zur Marke auf, mischt gut, filtriert (Glasfiltertiegel) in einen trockenen Kolben und titriert in einem aliquoten Teil des Filtrats das überschüssige Tetraphenyloborat mit 0,1 n Oxaditonlösung. (Das Reagens ist leicht hygroskopisch und muß vor dem Einwiegen im Vakuum bei 100° C getrocknet werden). Die direkte Titration kann auch im Mikromaßstab durchgeführt werden. — Zur Entfernung störender Halogenide filtriert man die Probelösung durch eine Austauschersäule (innerer ⌀ 10 mm), die bis zu einer Höhe von etwa 80 mm mit Amberlite IRA-400 bepackt ist. Das Harz wird vorher sorgfältig nacheinander mit 2 n Salpetersäure, Wasser, 5 n Natronlauge, Wasser, Alkohol, Chloroform, Alkohol, Wasser, Salpetersäure, Wasser, Natronlauge, 2 n Essigsäure und Wasser (bis zur neutralen Reaktion) gewaschen. — Beleganalysen zeigen befriedigende Übereinstimmung mit den erwarteten Werten.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 237—240 (1958). Res. Labs., Pharmacia, Ltd., Uppsala (Schweden). K. Machner

Bemerkungen zur Permanganat-Arsentrioxyd-Titration. Die Natur der Mangan(III)-komplexe, die als Zwischenstufen bei der Permanganat-Arsentrioxyd-Titration entstehen, untersuchen A. V. de Thomas und W. C. Purdy[1]. Bei der

Reduktion von Permanganat mit Arsentrioxyd in 0,01 m Schwefelsäure entsteht nur MnO_2, in 0,1 m Schwefelsäure zeigt sich eine hellgrüne, etwa 6 min lang stabile Färbung, deren Absorptionsmaximum bei 600 mμ liegt. Die Färbung wird sehr wahrscheinlich durch die Bildung eines instabilen Mn^{III}-Arsenatkomplexes hervorgerufen, da bei der Oxydation von $MnSO_4$ mit PbO_2 in 1—8 m Perchlorsäure und bei Anwesenheit äquimolarer Mengen Sulfat und Arsenat Grünfärbungen mit gleichen Spektren erhalten werden. Da in diesem Fall kein Arsenit zugegen ist, muß die Grünfärbung dem Mn^{III}-Arsenatkomplex zugeschrieben werden. Auch ersieht man daraus, daß der Arsenatkomplex bevorzugt vor dem Sulfatkomplex gebildet wird. Bei Säurekonzentrationen von 5—9 m Schwefelsäure entwickelt sich eine vorübergehende Rosafärbung, die durch Bildung eines Mn^{III}-Sulfatkomplexes verursacht wird und deren Spektrum identisch ist mit dem einer Rosafärbung, hervorgerufen durch Oxydation von $MnSO_4$ mit PbO_2 in 1—9 m Schwefelsäure, die bei Abwesenheit von Sulfat nicht auftritt. Bei der Reduktion von Permanganat mit Arsentrioxyd in 1—7 m Salzsäure wird ein instabiler hellgelber Mn^{III}-Chlorokomplex gebildet. Die entstandenen Komplexe lassen sich nicht mit organischen Lösungsmitteln extrahieren. Ihre Formeln können wegen der Instabilität der Komplexe nicht ermittelt werden. Polarographische Untersuchungen liefern für den Mn^{III}-sulfatkomplex zwei kleine Stufen bei —0,43 und —0,87 und für den Mn^{III}-Arsenatkomplex bei —0,35 und —0,83 V (gemessen gegen die gesätt. Kalomelelektrode).

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 185—188 (1958). Univ. Storrs, Conn. (USA).
R. Fresenius

Eine heizbare Küvette für die IR-Spektroskopie bei höheren Temperaturen wird von A. L. Olsen[1] beschrieben. Die Küvette ist für die Untersuchung feste Proben bis zu 300° C bestimmt und im Prinzip wie eine einfache IR-Gasküvette aufgebaut, die mit einer Heizwicklung versehen ist. Die Probe wird mit einem Halter in die Küvette eingebracht und durch die abschließenden NaCl-Fenster gegen die Luft abgeschlossen; ein Thermoelement ist vorgesehen.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 158 (1958). U.S. Naval Ord. Test Stat., China Lake Calif. (USA). G. Bergmann

Ein einfaches Gerät zur kontinuierlichen Elektrochromatographie beschreibt H. H. Strain[1]. Nach einem kurzen Überblick über die zur Zeit üblichen Ausführungen von Geräten für Elektrochromatographie und die Anforderungen, die an ein solches Gerät zu stellen sind, beschreibt Verf. ein von ihm entwickeltes Gerät. Auf einem Block aus Polystyrolschaum (etwa 5 cm dick) liegt das trapezförmig zugeschnittene Papier, welches zur Vermeidung von Verdunstungsverlusten mit einer Polyäthylenfolie abgedeckt ist, die dem Papier jedoch nicht aufliegen darf. Die Elektroden (Platindraht oder Graphit) liegen an den beiden schrägen Seiten des Papiers; die Feldstärke beträgt etwa 25 V/cm an der Aufgabestelle und 4,5 V/cm an der unteren Papierkante bei einer Stromstärke von etwa 40 mA. Die zu trennenden Gemische werden durch einen Streifen des Papiers aufgenommen, der in der Mitte der oberen Papierkante angeschnitten ist und in ein Vorratsgefäß taucht. Mit diesem (im Original eingehend beschriebenen) Gerät werden kontinuierliche Trennungen verschiedener Kationengemische durchgeführt, deren Konzentration etwa $5 \cdot 10^{-3}$ molar ist. Als Beispiele werden angeführt: *die Trennung von Silber, Cadmium, Wismut und Aluminium, von Silber und Kupfer, die Trennung von Kobalt und Eisen, von Mangan und Eisen sowie von Magnesium und Eisen* und *die Trennung von Thallium, Arsen und Aluminium*. Als Grundlösungen werden Elektrolytlösungen mit einem Zusatz von Komplexbildnern (Citronensäure, Malonsäure,

ÄDTA usw.) verwendet, wobei die Trennleistung des Gerätes in hohem Maße von der Wahl einer geeigneten Grundlösung abhängt.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 228—231 (1958). Argonne Nat. Lab., Lemont, Ill. (USA).
H. WUNDERLICH

Ein neues Gerät zur Bestimmung der elektrolytischen Leitfähigkeit und zur Messung von Dielektrizitätskonstanten beschreibt V. S. GRIFFITHS[1]. Verf. verwendet eine dreipolige Meßbrücke („three-terminal transformer ratio-arm bridge"), deren Theorie und Aufbau eingehend beschrieben werden. Bei Verwendung besonderer Meßzellen kann ohne Eintauchelektroden gemessen werden.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 174—179 (1958). Battersea College Technol., London (England). H. WUNDERLICH

Ein Titrimeter für die differentielle Potentiometrie und für Dead stop-Titrationen hat J. T. STOCK[1] beschrieben. Das Gerät ist mit Transistoren ausgestattet, die in Kompensation arbeiten und Temperatureffekte eliminieren. Da bei 100 mV je nach eingestellter Empfindlichkeit 10—50 μA fließen, ist die Titration an Glaselektrodenketten mit diesem Gerät nicht möglich. Die Konstanz des Gerätes ist trotz Verwendung von Transistoren (PNP-CK 722 „Raytheon") gut, die am Mikroamperemeter abgelesene Anzeige linear.

[1] Analyst **83**, 56—57 (1958). Univ. Storrs, Conn. (USA). K. CRUSE

Die Herstellung von Capillarfedern für registrierende Instrumente — speziell Spektralphotometer Beckman DK 2 — wird von A. C. ARCUS[1] angegeben. Eine Glascapillare (8 cm lang, 0,2 cm innerer, 0,3 cm äußerer ∅) wird 2 cm lang zu 0,05 cm innerem Durchmesser ausgezogen und in der Spitze eines Mikrobrenners an der Verjüngungsstelle weiter verengt. Nach Entfernung des ausgezogenen Endes wird die Spitze geschliffen, bis der gewünschte Capillarendurchmesser erreicht ist. Die Federn trocknen nicht ein, wenn sie, in Tinte eingetaucht, aufbewahrt werden.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 159—160 (1958). Med. School, Dunedin, (Neu-Seeland).
G. BERGMANN

Die cerimetrische Bestimmung von Wasserstoffperoxyd, Peroxyschwefelsäure und Peroxydischwefelsäure nebeneinander ist, wie L. J. CSÁNYI und F. SOLYMOSI[1] im Anschluß an frühere Untersuchungen[2] mitteilen, durch Anwendung von arseniger Säure als selektivem Reduktionsmittel möglich. Der mit Schwefelsäure auf ungefähr 1 n eingestellten Lösung wird 0,1 n arsenige Säure zugesetzt, diese reduziert die Peroxyschwefelsäure sofort und somit ist die Bestimmung von Wasserstoffperoxyd mit Cer(IV)-sulfat in Gegenwart von Ferroin ohne Störung ausführbar. Ein zweiter Lösungsanteil wird mit genügender Menge 0,1 n arseniger Säure, 1 Tropfen 0,01 m Osmiumsäure versetzt und durch Bestimmung der überschüssigen arsenigen Säure mit Cer(IV)-sulfat die Gesamtmenge von Wasserstoffperoxyd und Peroxyschwefelsäure erhalten. Durch Zugabe von Schwefelsäure erhöht man den Säuregehalt der Lösung auf 2—3 n, gibt 0,1 n arsenige Säure zu, versetzt zwecks Ausschließen des Luftsauerstoffs mit Marmor oder Kaliumhydrogencarbonat und kocht die Lösung 4—5 min. Nach dem Erkalten der Lösung wird die überschüssige arsenige Säure mit Cer(IV)-sulfat gemessen und damit der Gehalt an Peroxydischwefelsäure bestimmt. Bei diesem Verfahren stören alle Stoffe, welche mit Cer(IV)-sulfat oder arseniger Säure reagieren, bzw. solche Ionen, welche die Zersetzung des Wasserstoffperoxyds oder der Peroxysäuren beschleunigen. Da jedoch in den Wasserstoffperoxyd und Peroxyschwefelsäuren enthaltenden Lösungen die

erwähnten störenden Ionen praktisch nicht zugegen sind, ist die Ausführung rasch und bis auf 0,15—0,20% genau.

[1] Acta chim. Acad. Sci. hung. (Budapest) **13**, 257—274 (1958). Univ. Szeged (Ungarn). — [2] Csányi, L. J., u. F. Solymosi: Acta chim. Acad. Sci. hung. **13**, 9, 19 (1957); vgl. diese Z. **163**, 370 (1958). J. Plank

Auf Grund der Erfahrungen bei der Analyse des Wasserstoffperoxyd-Schwefelsäuresystems[1], erstrecken L. J. Csányi und F. Solymosi[2] das Verfahren auf die *cerimetrische Bestimmung von Wasserstoffperoxyd und Peroxyessigsäure, sowie von Wasserstoffperoxyd und Peroxyphosphorsäuren nebeneinander. — Zur Bestimmung von Wasserstoffperoxyd und Peroxyessigsäure* wird die ungefähr 0,1 n Lösung der Probe mit 5 ml 20%iger Schwefelsäure versetzt und eine gemessene Menge 0,1 n arseniger Säure zugegeben. Nach dem Verdünnen auf etwa 50 ml und Zugabe von Ferroin wird mit Cer(IV)-sulfatlösung titriert und dadurch Wasserstoffperoxyd bestimmt. Dann wird zur Bestimmung von Peroxyessigsäure 1 Tropfen 0,01 m Osmiumsäurelösung zugegeben und die überschüssige arsenige Säure durch Titration mit Ce(IV)-sulfatlösung gemessen. Zur Kontrolle kann man die angesäuerte, verdünnte Lösung der Probe mit überschüssiger 0,1 n Arsenigsäurelösung, 1 Tropfen Osmiumsäurekatalysator und Ferroin versetzen, und mit Cer(IV)-sulfat zurücktitrieren. Man erhält so die Summe Wasserstoffperoxyd + Peroxyessigsäure. Bei der *Analyse von Peroxyphosphorsäuren* enthaltenden Lösungen würde das Ausfallen von Cer(III)-, bzw. Cer(IV)-phosphat stören, doch kann man durch Zugabe von Aluminiumsulfat die Phosphationen als Aluminiumphosphatkomplexe binden und die Bestimmung ohne Störung ausführen. Bei der Bestimmung von Wasserstoffperoxyd neben Peroxyphosphorsäuren gibt man zur etwa 0,1 n Lösung 5 ml 20%ige Schwefelsäure, überschüssige 0,1 n arsenige Säure und 2 g Aluminiumsulfat, verdünnt auf 60 ml und bestimmt Wasserstoffperoxyd mit Cer(IV)-sulfatlösung in Gegenwart von Ferroin. Ein zweiter Anteil der Lösung wird ebenso vorbereitet, aber nach Zusatz von Osmiumsäure möglichst schnell titriert, weil die Peroxydiphosphorsäure in der sauren Lösung alsbald beträchtlich hydrolysiert. Aus dem Ergebnis wird die Summe von Wasserstoffperoxyd und Peroxymonophosphorsäure berechnet. Zur austitrierten Lösung gibt man arsenige Säure im Überschuß, 10 ml 10%ige Schwefelsäure, wirft Marmorstückchen oder Kaliumhydrogencarbonat in die Lösung, um den Luftsauerstoff fern zu halten, kocht 3—4 min und titriert nach dem Abkühlen auf 40° C und Zugabe eines Tropfens Osmiumsäurelösung und Ferroin die überschüssige arsenige Säure. Es ergibt sich so die Menge der Peroxydiphosphorsäure. Die Genauigkeit ist zufriedenstellend.

[1] Csányi, L. J., u. F. Solymosi: Acta chim. Acad. Sci. hung. **13**, 257 (1958); vgl. das vorstehende Ref. — [2] Acta chim. Acad. Sci. hung. (Budapest) **13**, 275—282 (1958). J. Plank

II. Analyse anorganischer Stoffe

Kalium. *Zur volumetrischen Bestimmung von Kalium nach der Fällung als Tetraphenyloborat* lösen N. Mével und B. Lacruche[1] den Niederschlag in Aceton, versetzen die Lösung mit einem Überschuß von Silbernitrat und titrieren mit Rhodanid nach Volhard zurück. Das Verfahren hat gegenüber der gravimetrischen Bestimmung den Vorteil, daß Zersetzungsprodukte des Reagenses nicht stören. 20 mg K können mit einer Genauigkeit von ± 0,5% ermittelt werden. Die Ionen NH_4^+, Ag^+, Pb^{2+}, Cs^+, Rb^+, Hg^+ und Tl^+ stören. — Zur Rückgewinnung des Reagenses wird es als Ammoniumsalz niedergeschlagen (das Silbersalz wird mit Ammoniak und NH_4Cl behandelt) und dieses dann mit Natronlauge in Natriumtetraphenylborat umgewandelt. — *Ausführung.* In 50—150 ml der Probelösung mit 1—50 mg K

stellt man p_H 5—6 ein (Indicatorpapier), erwärmt auf 70° C, gibt drei Tropfen 0,1 m $AlCl_3$-Lösung hinzu und fällt mit einer 3%igen Lösung von $Na[B(C_6H_5)_4]$, die in 100 ml 4 Tropfen der $AlCl_3$-Lösung enthält. (Um festzustellen, ob schon eim Reagensüberschuß vorhanden ist, bringt man einen Tropfen der überstehenden Flüssigkeit auf eine schwarze Tüpfelplatte und prüft mit einem Tropfen 10%iger NH_4Cl-Lösung.) Nach dem Abkühlen filtriert man durch Glasfiltertiegel Nr. 4, wäscht mit kaltem Wasser, löst den Rückstand in 30 ml Aceton und spült mit 15—20 ml Aceton nach. Die Lösung versetzt man mit 20 ml 0,1 n $AgNO_3$-Lösung, verdünnt mit 100 ml Wasser, läßt Salpetersäure (1 : 1) bis p_H 1 zutropfen, gibt dann einige Tropfen 10%iger Eisenalaunlösung hinzu und titriert mit 0,1 n NH_4SCN-Lösung. — Bei Gegenwart von Ammoniumsalzen versetzt man die Lösung mit 7,5 ml 30%iger Formalinlösung je Milligramm NH_4^+, neutralisiert mit Sodalösung gegen Bromthymolblau (p_H 8) und verfährt weiter wie oben beschrieben.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 241—247. Soc. d'Études Chim. pour l'Industrie et l'Agriculture, Argenteuil (Frankreich). G. Denk

P. D. Zemany, W. W. Welbon und G. L. Gaines jr.[1] bestimmen *Kaliumspuren röntgenfluorescenzspektrometrisch nach vorangegangener Anreicherung durch Kationen-Austauschermembranen*, die direkt in den Probenhalter des Spektrometers eingespannt werden. Die Methode wird an *Glimmerproben*, die 2,5 mÄqu. K/g enthalten, demonstriert. Die Proben werden fein gemörsert (40—60 mesh) und in Polyäthylenflaschen mit 75 ml entionisiertem Wasser versetzt. Bei einer Oberfläche von 1 m^2 sind 4 μÄqu. Kalium austauschbar. Ein Streifen einer Nalfilm-1(National Aluminate Corp.)-Kationen-Austauschermembran (3,5 mm dick, 22 × 35 mm), der vorher mit Salzsäure oder Caesiumchloridlösung äquilibriert und mit Wasser gewaschen worden ist, wird mindestens 24 Std lang in die Probe eingetaucht. Anschließend trocknet man die Membran bei Zimmertemperatur und spannt sie in den Probenhalter des Spektrometers ein. Das Spektrometer ist mit einer Philips Wolframröhre Typ FA 60 (50 kV, 50 mA) und einem Durchfluß-Proportionalzähler mit angeschlossenem Diskriminator ausgerüstet. Es wird in Heliumatmosphäre gearbeitet. Die Nachweisgrenze liegt bei 5 μg Kalium. Die Genauigkeit ist etwa 15%. Die Austauschkapazität der Membran durch größere Membrandicken zu erhöhen, bringt keinen merklichen Gewinn in der Empfindlichkeit, da die Strahlung des Kaliums stark von der Membran (Kohlenstoff) absorbiert wird. Durch Verwendung einer Amberplex C-1-Membran (Röhm & Haas), die eine größere Kapazität besitzt, bleibt die Eichkurve bis 150 μg Kalium linear. Die Eichung wird mit Kaliumchloridlösungen durchgeführt, die ebenfalls dem Austauschprozeß unterworfen worden sind.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 299—300 (1958). General Electric Res. Lab., Schenectady, N. Y. (USA). F. Rosendahl

Zur papierchromatographischen Trennung der Edelmetalle Gold, Rhodium, Ruthenium, Palladium, Osmium, Iridium und Platin empfehlen A. K. Majumdar und M. M. Chakrabartty[1] die Technik der Ringchromatographie wegen ihrer Trennschärfe und wegen der geringen Laufzeiten. Systematische Untersuchungen mit verschiedenen Laufmitteln, die die Komponenten Aceton, tert. Butanol, Wasser, Essigsäure, Salzsäure, Ammoniaklösung und Ammoniumjodid in wechselnden Zusammenstellungen und Mengenverhältnissen enthalten (Tabelle im Original), führten zu zahlreichen Trennmöglichkeiten von Drei- und Vierkomponentengemischen der obengenannten Elemente. Wegen der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 193—196 (1958). Jadavpur Univ. Calcutta Indien). H. Hartkamp

Die Trennung von Spuren radioaktiver Isotope der Erdalkalien Calcium, Strontium, Barium und Radium mit Hilfe zweier verschiedener Eluenten beschreibt J. Fouarge[1] im Anschluß an eine frühere Arbeit[2]. Die Trennung von Calcium und Strontium gelingt mit einem Eluenten der Zusammensetzung Methanol-Äther-12n Salzsäure (75 : 25 : 5, v/v), während die anschließende Barium-Radiumtrennung mit einer Mischung Methanol-12n Salzsäure (100 : 5, v/v) durchgeführt wird. Die Ergebnisse der Trennung von Gemischen aus *Calcium-45* und *Strontium-90*, *Barium-140* und *Radium-226*, *Calcium-45*, *Barium-140*, *Radium-228 (MsTh 1)*, *Strontium-89* und *Barium-140* werden neben der Gewinnung der Barium- und Radiumisotopen im einzelnen mitgeteilt.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 225—230 (1958). Lab. chim. analytique, Univ. Liège (Belgien). — [2] Fouarge, J.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 342 (1955); vgl. diese Z. **148**, 205 (1956). D. Jentzsch

Die Mikrobestimmung von Quecksilber auf Grund der *Katalyse der Reaktion zwischen Kaliumhexacyanoferrat(II) und Nitrosobenzol*[2] haben J. Agterdenbos, E. R. van der Worm u. R. W. van Norren[1] erneut untersucht. Die Verff. kommen zu dem Ergebnis, daß die Genauigkeit der Bestimmung von 9,5% auf 5% herabgesetzt werden kann, wenn man das Reaktionsgemisch mit Citrat-Phosphat- oder Acetat-Pufferlösungen auf den optimalen p_H-Bereich 3,9—4,1 einstellt. 1 μg Hg kann noch erfaßt werden. Es besteht eine lineare Beziehung zwischen der Extinktion und dem Logarithmus der Hg-Konzentration.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 380—383 (1958). Univ. Amsterdam (Niederlande). — [2] Ašperger, S., u. J. Muratti: Analyt. Chemistry **26**, 543 (1954); vgl. diese Z. **157**, 458 (1957). Klaus Brodersen

Metaborate, Tetraborate und Perborate können nach M. J. Nunes da Costa und R. A. Guedes de Carvalho[1] im aufsteigenden papierchromatographischen Verfahren nicht getrennt werden, wenn man dazu Laufmittel benutzt, die neben n-Butanol Mineralsäuren, Essigsäure, Ammoniak, Oxycarbonsäuren, Polyoxyverbindungen, Phenol oder Aminoverbindungen in wechselnden Konzentrationen enthalten. Die Ursache dafür ist in der raschen gegenseitigen Umwandlung der einzelnen Anionentypen zu suchen. Gleichzeitig anwesendes Wolframat bzw. Molybdat wandert im p_H-Bereich 1—10 bzw. 0,6—12 gemeinsam mit dem Borat, und zwar langsamer als freies Borat; dies kann mit der Bildung von Heteropolysäuren zusammenhängen.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **1**, 47—51 (1958). Porto (Portugal).
H. Hartkamp

Über ein neues Reagens zur Bestimmung von Aluminium berichtet H. Green[1]. Ein Gemisch von *Ferron* (7 Jod-8-hydroxychinolin-5-sulfonsäure) und *Aluminon* (NH_4-Salz der Aurintricarbonsäure) ergibt mit Al einen stark gefärbten Komplex, dessen Absorptionsmaximum bei 520 mμ liegt. Störende Ionen wie Fe, Cu, Ni und Ti, werden durch Elektrolyse in perchlorsaurer Lösung an einer Quecksilberkathode abgetrennt. Die in der Lösung verbleibenden Spuren dieser Elemente werden durch Chloroform-Extraktion ihrer Kupferronkomplexe abgetrennt. Das einzige störende Element, das bei dieser Behandlung nicht abgetrennt wird, ist Be. Es gibt ebenfalls einen gefärbten Komplex. — *Ausführung. Al-Gehalte von 1,5—12,5%.* 1 g der zu untersuchenden Schlacke oder Legierung wird mit 20 ml Perchlorsäure (D 1,54) erhitzt und nach vollständiger Lösung mit Wasser verdünnt und gekocht. Unlösliche Bestandteile werden abfiltriert. Die Lösung wird an einer Hg-Kathode 1 Std mit 3 A elektrolysiert. Nachdem das Hg abgetrennt worden ist, wird die

Lösung auf 200 ml aufgefüllt, und 5 ml davon werden im Scheidetrichter mit 3 ml 25%iger Salzsäure sowie 3 ml 6%iger, wäßriger Kupferronlösung versetzt. Die Lösung wird bis zur Niederschlagsbildung geschüttelt und mit 20 ml Chloroform extrahiert. Die Extraktion wird 2mal mit 10 ml Chloroform wiederholt und die wäßrige Phase 1—2 min mit 2000 U/min zentrifugiert. 5 ml der klaren Lösung werden mit 2 ml Perchlorsäure und 2—3 ml konz. Salpetersäure bis zum Auftreten von Perchlorsäuredämpfen erhitzt. Wenn die Lösung farblos ist, wird sie mit Wasser verdünnt, und die letzten HNO_3-Reste werden verkocht. Nach dem Zusatz von 4 ml 5%iger Salzsäure wird zur Auflösung von Salzen erwärmt und nach dem Abkühlen unter Zusatz von 10 ml Ferronreagenslösung, 5 ml Aluminonreagenslösung (siehe unten) und 20 ml Pufferlösung (412 g NH_4-Acetat + 110 ml Eisessig im Liter) mit Wasser auf nahezu 100 ml aufgefüllt. Man erwärmt dann 5 min im kochenden Wasserbad, kühlt zunächst 2—3 min in Wasser von 30—35° C und anschließend mit kaltem Wasser auf Zimmertemperatur und füllt zur Marke auf. Die Absorption bei 520 mμ wird gegen eine Blindprobe gemessen. — *Al-Gehalte von 0,2—1,5%.* Man verfährt wie beschrieben, jedoch wird nach der Elektrolyse nur auf 100 ml aufgefüllt. 25 ml werden zur Weiterbehandlung entnommen, mit 12 ml 25%iger Salzsäure sowie 12 ml 6%iger Kupferronlösung versetzt, zur Extraktion werden 3mal 20 ml Chloroform angewendet. Zur Weiterbehandlung werden 40 ml des Zentrifugates herangezogen. — *Ferronreagens.* 0,15 g Ferron werden unter Erwärmen in 100 ml Wasser gelöst. — *Aluminonreagens.* 1,6 g Aluminon, 312 g Ammoniumacetat und 216 g Ammoniumchlorid werden in Wasser gelöst und auf 2 l aufgefüllt.

[1] Metallurgia (Manchester) **57**, 157—158 (1958). British Cast Iron Res. Assoc.

H. Zimmer

Die Bestimmung von Yttrium in Gemischen Seltener Erden nach der Röntgenfluorescenzmethode ist zu empfehlen, weil die K-Linien von Yttrium nicht von den Linien der anderen Seltenen Erden gestört werden und weil außerdem die Fluorescenzausbeute von Yttrium günstig ist. R. H. Heidel und V. A. Fassel[1] haben deshalb eine Arbeitsvorschrift zur quantitativen röntgenspektrometrischen Yttriumanalyse ausgearbeitet. — *Ausführung.* Bei Gemischen Seltener Erden werden 100 mg Probenmaterial in verd. Salzsäure gelöst und 10 ml einer Strontiumlösung (5 mg Sr/ml) als Bezugselement zugesetzt. Die Lösung wird zur Trockne eingedampft, dann mit Wasser und 2—3 Tropfen konz. Salzsäure aufgenommen und auf 25 ml aufgefüllt. 10 ml dieser Lösung werden zur Analyse benutzt. Soll der Yttriumgehalt in Erzen bestimmt werden, so wird vorher die Gruppe der Seltenen Erden von den übrigen Elementen chemisch abgetrennt. Dazu wird das Erz entweder mit rauchender Schwefelsäure oder über einen Aufschluß in Lösung gebracht. Danach werden die Seltenen Erden — und allerdings auch Thorium — als Oxalat oder Fluorid gefällt. Die Verff. messen das Verhältnis der Yttrium-Kα-Linie (0,831 Å) zu der Strontium-Kα-Linie (0,877 Å), wobei der Untergrund, der zwischen den beiden Linien und an der lang- und kurzwelligen Seite des Linienpaares gemessen worden ist, berücksichtigt wird. Sie benutzen ein Spektrometer und Fluorescenzzusatz der North American Philips Co. mit einer Molybdänröhre (48 kV, 45 mA), einem Topaskristall und einem Scintillationszähler mit nachfolgendem Diskriminator. Die Zeitauflösung des elektronischen Untersetzers beträgt 0,5 μsec. Die exakten Arbeitsbedingungen sind übersichtlich in einer Tabelle zusammengefaßt. Die Verff. zeigen, daß Störungen, die durch die Gegenwart von Thorium entstehen könnten, durch die Verwendung des Bezugselementes Strontium eliminiert werden. Bis zu Konzentrationen von 70% ThO_2 bleibt das Intensitätsverhältnis Y-Kα/Sr-Kα konstant. Ein Vergleich der Meßwerte mit optisch spektrometrischen Werten zeigt Übereinstimmung innerhalb 2,8% relativ. Die Reproduzierbarkeit, gemessen an einer

Probe mit 50% Y in einem Zeitraum von 8 Wochen (13 Einzelbestimmungen) beträgt 0,74% relativ.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 176—179 (1958). Inst. Atomic Res., State College, Ames, Iowa (USA). F. ROSENDAHL

Seltene Erden. *Die spektrographische Bestimmung der Seltenen Erden* behandelt J. R. BUTLER[1]. Zur Anregung der die Oxyde der Seltenen Erden enthaltenden Mineralien wird das pulverisierte, 1:1 mit Kohlepulver vermischte Analysenmaterial in die Bohrung einer als Anode geschalteten Graphit-Trägerelektrode gefüllt und im Gleichstromdauerbogen von 9 A verdampft. Die Spektren werden mit einem Littrow-Glasspektrographen mit einer Dispersion von 2,7 Å/mm bei 4000 Å aufgenommen. Photometrie und Auswertung erfolgen in der üblichen Weise mit geeignet zusammengesetzten Standardproben. Als Bezugselement dienen La, Dy oder Ce oder solche Seltenen Erden, die entweder nur als Spuren vorkommen, oder deren Konzentration chemisch im Analysenmaterial bestimmt werden konnte. Aus geochemischen Erfahrungen ergibt sich eine unterschiedliche Behandlung von Proben, die reich an Ce sind, und solchen, die nur einen geringen Ce-Gehalt haben. Wegen der großen Zahl der schwachen Linien der Seltenen Erden bestehen im ersten Fall viele Koinzidenzmöglichkeiten, die eine besondere Auswahl der Analysenlinien nötig machen, welche in Tabellenform wiedergegeben sind.

[1] Spectrochim. Acta (London) **9**, 332—340 (1957). Imperial College Sci. Technol., London (England). J. VAN CALKER

Zur fluorimetrischen Bestimmung von Submikromengen Samarium (10^{-3} bis 150 µg Sm) verfahren C. G. PEATTIE und L. B. ROGERS[1] folgendermaßen: Die auf 75—80°C erwärmte, 9—10% Kaliumsulfat enthaltende Samarium(III)-lösung (5—20 ml) wird mit 1 ml Calciumchloridlösung gefällt, deren Ca-Gehalt einer Fällung von 100 mg $CaSO_4$ entsprechen soll. Der Calciumsulfatniederschlag, der das vorhandene Samarium enthält, wird nach 15 min abgesaugt, mit gesättigter $CaSO_4$-Lösung gewaschen und in einem Platintiegel bei 128°C getrocknet. Danach formt man die Oberfläche des Niederschlages durch Aufdrücken eines Reagensglases gleichmäßig konkav, glüht 15 min bei 750°C und reduziert das vorhandene Samarium durch Bestrahlung mit $7 \cdot 10^6$ rep („roentgen equivalent physical"; 10^6 rep $\approx 1{,}99 \cdot 10^6$ Elektronen/cm²) 3 MeV-Elektronen (Van de Graaff-Generator). Der so vorbereitete Fluorophor emittiert bei Anregung mit der Hg-Linie 3650 Å ein intensives, stark konzentrations- und temperaturabhängiges Fluorescenzband, dessen Maximum bei 6178 Å liegt. Bei konstanter Meßtemperatur steigt die Intensität linear mit dem Sm-Gehalt, jedoch ändert sich die Neigung der Eichgeraden, wenn gleichzeitig Europium vorhanden ist. Bei relativ großen Samariumgehalten und Anregung mit Hg 2536 Å tritt eine schwache Phosphorescenz auf. — In analoger Weise lassen sich kleine Europiumgehalte auf Grund der durch Hg 2536 Å angeregten Fluorescenzbande bestimmen. In diesem Falle ist der Einfluß von begleitendem Samarium erheblich. Wegen der unvollständigen Reduktion durch Elektronenbeschuß und der ungenügenden Reproduzierbarkeit der Strahlungsdosen bestrahlt man zweckmäßig mit jeder Analysenprobe gleichzeitig einen Standard.

[1] Spectrochim. Acta [London] **9**, 307—322 (1957). Inst. Technol., Cambridge, Mass. (USA). H. HARTKAMP

Kleinere Mengen Terbium können nach E. I. ONSTOTT und C. J. BROWN[1] in perchlorat- oder chloridhaltigen Lösungen bei 219,8 mµ UV-spektralphotometrisch bestimmt werden. Der molare Extinktionskoeffizient hat bis 219,8 mµ von allen untersuchten Banden im Wellenlängenbereich 200—1200 mµ den höchsten Wert. ($\varepsilon = 320$ Mol $\cdot$ l^{-1} $\cdot$ cm^{-1} in perchlorsaurer Lösung, p_H 5,25—5,80). Für sehr

geringe Konzentrationen kann die Bestimmung in 10 cm-Küvetten durchgeführt werden; allerdings ist durch den hohen Untergrund und die notwendige große Spaltbreite der Fehler sehr groß. Europium und Praseodym stören die Terbiumbestimmung; auch Cer hat bei 219 mμ hohe Absorption. Die spektralphotometrische Bestimmung ist aber bei Anwesenheit von Cer für Terbium empfindlicher und genauer als das spektrochemische Verfahren bei Anwesenheit beider Elemente. Alle Übergangselemente müssen vorher entfernt werden; bereits Kupfer aus einfach destilliertem Wasser ergibt Fehler. Perchloratlösungen sind Chloridlösungen wegen der besseren Reproduzierbarkeit vorzuziehen. Die Arbeit enthält keine Arbeitsvorschrift und keine Analysenergebnisse. Die Messungen sind mit dem registrierenden Cary-Spektralphotometer, Modell 14 X durchgeführt worden.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 172—174 (1958). Univ. Calif., Sci. Lab., Los Alamos, N. M. (USA). H. Specker

Die Spektrochemie von Aktinium, über die W. F. Meggers[1] berichtet, begegnet besonderem Interesse bei kernphysikalischen Untersuchungen. ^{89}Ac entsteht beim Bombardement von ^{88}Ra mit Neutronen. Der Verf. legt eine umfangreiche Liste der Aktiniumlinien mit Angaben über Intensitäten im Lichtbogen, Funken und Hohlkathodenentladung, Ionisationszustand und Energieübergang bzw. Wellenzahl vor. Im neutralen Zustand erscheint besonders stark die Ac I-Linie 4179,98 Å ($6d7s^2\ ^2D_{1^1/_2}$—$6d7s(a^3D)7p\ ^2F^0_{2^1/_2}$) mit der Intensitätsangabe 1000 in Bogen und Hohlkathode. In den ionisierten Zuständen sind besonders intensiv die Linien Ac II 4088,44 Å ($6d7s\ ^3D_3$-$7s(^2S)7p\ ^3P^0_2$) mit der Intensität 3000 im Funken und die Linie Ac III 2626,44 Å ($7s\ ^2S_{0^1/_2}$-$7p\ ^2P^0_{1^1/_2}$), die bei energiereichen Funkenentladungen mit der Intensität 5000 erscheint und als „letzte Linie" angesprochen werden kann.

[1] Spectrochim. Acta [London] **10**, 195—200 (1957). Nat. Bureau Standards, Washington, D. C. (USA). J. van Calker

Die papierchromatographische Abtrennung des Protactiniums von seinen natürlichen Begleitern Niob, Tantal, Zirkonium, Hafnium, Titan, Eisen, Wismut und Uran wird von J. Vernois[1] behandelt. Verf. schildert zunächst die Abhängigkeit der im aufsteigenden Verfahren in Polyäthylengefäßen auf Whatman-Papier Nr. 1 (22 × 22 cm) gemessenen R_f-Werte der genannten Elemente vom Salzsäure- bzw. Fluorwasserstoffsäuregehalt der quaternären Laufmittelgemische (HCl-HF-Wasser-Butanol) bei konstantem Butanolgehalt (siehe Abbildung und Tabelle im Original). Zur Lokalisierung der Flecken der inaktiven Elemente im Chromatogramm dient die UV-angeregte Fluorescenz der durch Besprühen mit ammoniakalisch-alkoholischer Oxinlösung erhaltenen Metalloxinate von ^{233}Pa, ^{95}Zr, ^{95}Nb, ^{210}Po. RaE, RaD werden durch Strahlungsmessung mit Hilfe eines Geigerzählers nachgewiesen. Aus diesen Untersuchungen ergeben sich folgende analytisch brauchbaren Trennmöglichkeiten: Pa-Nb-Ta; Nb-Ta; Zr-Nb; Pa-Ti; Pa-Bi; Fe-Pa; Pa-Po; (RaE + RaD)-Po. In der Mehrzahl der Fälle werden Laufmittel mit 50 Vol-% Butanol und 25 Vol-% 12 n Salzsäure sowie wechselnden Gehalten von 20 n Fluorwasserstoffsäure (1—10 Vol-%) und Wasser (15—24 Vol-%) verwendet.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **1**, 52—61 (1958). Inst. Radium, Paris (Frankreich). H. Hartkamp

Uran. C. A. Francois[1] gründet ein schnelles photometrisches Bestimmungsverfahren kleiner Mengen Uran auf die Extraktion von Uran aus wäßriger Aluminiumnitratlösung mit Tributylphosphat und Isooctan im Verhältnis 1 : 10 und die nachfolgende Farbmessung des mit Dibenzoylmethan erhaltenen Komplexes bei 410 mμ. — *Arbeitsvorschrift.* Man pipettiert 5 ml der Probe, die zwischen 0,05 bis 0,5 mg Uran enthalten soll, in einen 60 ml-Schütteltrichter und fügt zur

Reduktion von etwa vorhandenem Cer(IV) 1—3 Tropfen 5%ige Natriumsulfitlösung hinzu. Dann wird je nach dem p_H-Wert mit Ammoniak oder verd. Salpetersäure gegen Kresolpurpur neutralisiert. Fallen Titan oder Zirkonium während der Neutralisation aus, fügt man etwa 50 mg Natriumfluorid hinzu; bei Anwesenheit von Thorium gibt man am Umschlagspunkt des Indicators einen Tropfen Eisessig hinzu. Dann werden zu dieser Lösung 8 ml Aluminiumnitratlösung (900 g Al $(NO_3)_3 \cdot 9\,H_2O$ in 1 l Wasser) und genau 3 ml Tributylphosphat-Isooctanmischung (1 + 10) hinzugegeben und 30 sec geschüttelt. Die wäßrige Phase wird verworfen. Genau 2 ml der organischen Phase werden in einem 25 ml-Meßkolben mit der Reagenslösung bis zur Marke aufgefüllt. (Reagenslösung: 17,5 ml einer 1%igen acetonischen Dibenzoylmethanlösung werden mit 809 ml reinstem Aceton und 43,5 ml Pyridin versetzt und mit Wasser auf 1 l aufgefüllt). Bei Anwesenheit von Thorium gibt man vor dem Auffüllen mit der Reagenslösung noch 1 ml Pyridin hinzu. Nach 1 Std wird die Extinktion bei 410 mμ gegen eine gleichartig behandelte Blindprobe im Beckman DU-Spektralphotometer mit 1 cm-Küvetten gemessen. Von 31 untersuchten Elementen werden nur Wismut, Ce^{IV} und Thorium mit extrahiert. Wismut läßt sich leicht mit ÄDTA komplex in Lösung halten; Störungen von Cer und Thorium können durch die oben angegebene Arbeitsvorschrift ausgeschaltet werden. Von den Anionen dürfen Nitrit, Pyrophosphat, Tartrat, Citrat, Peroxyd und Thiocyanat nicht vorhanden sein. Die mitgeteilten Analysenergebnisse von Uranerzen sind befriedigend. Die relative Standardabweichung (Varianz) beträgt ja nach dem Gehalt 0,5—5,2% bei 0,114 bzw. 0,0103% U_3O_8 der Proben.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 50—54 (1958). West. Div., Dow Chem. Co., Pittsburg, Calif. (USA). H. Specker

J. Clinch und M. J. Guy[1] berichten über die *spektralphotometrische Bestimmung von Uran mit Thiocyanat*. Grundlage des Verfahrens ist die Extraktion des Urans aus thiocyanathaltiger Lösung mit einer 32,5%igen Tributylphosphatlösung in Tetrachlorkohlenstoff und die direkte photometrische Bestimmung des Extraktes bei 350 mμ ($\varepsilon = 5310$ [Mol $\cdot$ l^{-1} $\cdot$ cm^{-1}]). — *Ausführung*. Man versetzt die Uranlösung (von 2 bis 200 μg) mit 20 ml 10%iger Äthylendiamintetraessigsäurelösung (Dinatriumsalz), stellt mit 1n Ammoniak oder Salzsäure auf p_H 3,5—3,9 ein, fügt 10 ml 50%ige Ammoniumthiocyanatlösung (w/v) hinzu, stellt wieder den p_H-Wert ein und überführt in einen graduierten 100 ml-Schütteltrichter. Man füllt mit Wasser auf 50 ml auf und schüttelt 30 sec mit 10 ml 32,5%iger Tributylphosphatlösung. Nach kurzem Trocknen der organischen Phase mit 0,5 g wasserfreiem Natriumsulfat wird die Extinktion in 1 cm-Küvetten bei 350 mμ gemessen. Das Beersche Gesetz soll bis $E = 1{,}5$ erfüllt sein. (Eine Eichkurve oder eine Tabelle der gemessenen Extinktionen ist nicht angegeben!) — Als Anwendungsbeispiel geben Verff. die Bestimmung von *Spuren Uran in Thoriumoxyd* an. Als vorhergehende Operation ist die bekannte Ätherextraktion des Uranylnitrates notwendig. Es können so aus 30 g Thoriumoxyd 0,17 ppm U_3O_8 mit einer Standardabweichung von 0,08 ppm bestimmt werden. Bei dieser Methode stören Tl^{I}, Ag, Cu, Ni, Mn^{II}, Cd, Pb, Sn^{II}, Bi, Fe^{III}, Cr^{III}, Sb^{III}, La, Y, Sc, Al, Ti, Th, V^{V} und Re^{VII} bis zu 200 mg nicht; Wolfram und Kobalt können bis 10 mg vorhanden sein, Molybdän, Quecksilber und Zirkonium dürfen nicht vorhanden sein, ebenso Sn^{IV} und Ce^{IV}, die aber nach Reduktion nicht mehr stören. Die Störungen durch Gold und Platin lassen sich durch Zugabe von Kaliumcyanid bei Gold ganz, bei Platin dagegen nicht vollständig vermeiden. Von den Anionen stören Nitrit, Fluorid, Dichromat und Permanganat, die in üblicher Weise entfernt werden können. Von den organischen Säuren sind Acetat, Citrat und Tartrat bis 0,5 g ohne Einfluß.

[1] Analyst **82**, 800—807 (1957). Thorium Ltd., Uphall Road, Ilford, Essex (England). H. Specker

Plutonium in Plutonium-Thoriumlegierungen kann nach G. PHILLIPS[1] differentialphotometrisch in mg-Mengen mit sehr guter Genauigkeit bestimmt werden. Grundlage des Verfahrens ist die Reduktion des Plutoniums mit Hydroxylammoniumchlorid zu Plutonium(III) und die direkte Messung der Absorption des Plutonium(III)-ions gegen eine Plutonium-Standardlösung bei 565 mμ. — Zur *Ausführung der Bestimmung* wird die Probe mit dest. Wasser überschichtet und durch tropfenweise Zugabe von Salzsäure (D 1,18) gelöst. Die Lösung soll am Ende der Reaktion 1 m salzsauer sein. Dann wird kurz erwärmt, wieder abgekühlt und die Lösung in einen Meßkolben übergeführt. Nun gibt man soviel festes Hydroxylammoniumhydrochlorid hinzu, daß die Lösung 5% des Reduktionsmittels enthält. Man läßt im Thermostaten 1 Std auf die Eichtemperatur (25° C) einstellen und füllt dann mit einer Lösung von 50 g Hydroxylammoniumchlorid + 90 ml Salzsäure (D 1,18) in 1 l zur Marke auf. Die Probenlösung wird nun gegen eine Plutoniumstandardlösung nach dem Differentialverfahren bei 565 mμ gemessen. Standardlösungen und Probenlösungen sollen 8—14 mg Pu/ml enthalten und bei der Extinktionsmessung möglichst nahe zusammen liegen. Dazu sind mehrere Standardlösungen zwischen 8 und 14 mg Pu/ml erforderlich. Der Eichfaktor beträgt 6,93 mg Pu/ml für die Extinktionseinheit. Cer stört die Bestimmung bis zu 8,5fachem Überschuß nicht, ebensowenig stören Thorium und Uran bis zu 3,9- bzw. 8,0fachem Überschuß, Eisen(III) ergibt größere Fehler, die auch bei Reduktion mit Zinn(II)-chlorid nicht ganz ausgeschaltet werden können. Aluminium bedingt eine geringe Extinktionsabnahme (> 1,5 Al/Pu), Zirkon bei größerem Überschuß (> 1 Zr/Pu) eine Zunahme der Absorption. Größere Überschüsse von Salzsäure (2 m), Salpetersäure (3,2 m) und Hydroxylammoniumchlorid (10%) beeinflussen die Bestimmung nicht. Die mitgeteilten Analysenergebnisse für Plutonium-Thoriumlegierungen sind sehr befriedigend.

[1] Analyst **83**, 75—79 (1958). A. E. R. E., Harwell, Berks. (England).

H. SPECKER

Zum empfindlichen Nachweis von Zinn(IV) im Gang der qualitativen Analyse kann nach D. BAILEY, W. M. DOWSON, R. HARRISON und T. S. WEST[1] die Fällungsreaktion mit N-Benzoylphenylhydroxylamin in salzsaurer Lösung dienen. Das Reagens reduziert zunächst Sn^{IV} zu Sn^{II} und bildet mit diesem das unlösliche weiße Additionsprodukt $(C_{13}H_{11}O_2N)_2\,SnCl_2$ (D. E. RYAN u. G. D. LUTWICK[2]). Der Niederschlag ist in 0,5—0,6 n Salzsäure noch bei 0,03 mg Sn^{IV} in 1 ml Endlösung gut sichtbar. In stärker oder schwächer salzsaurer Lösung ist die Empfindlichkeit etwas geringer. Sn^{IV} wird als Sulfid mit den anderen Sulfiden der alkalilöslichen Kupfergruppe gefällt und wird mit 4 n Salzsäure abgetrennt. Die Fällung ist in dieser Gruppe spezifisch. Zusatz von Weinsäure beseitigt die Störung durch Antimon. — *Ausführung.* Man versetzt 4 Tropfen salzsaure Probenlösung mit 4 Tropfen 30%iger Weinsäure, 4—5 Tropfen Wasser und 6 Tropfen Reagenslösung. Eine weiße Fällung zeigt Sn^{IV} an. *Reagens.* 1 g N-Benzoylphenylhydroxylamin wird in 50 ml Eisessig gelöst, die Lösung wird mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 137—139. Coll. Techn., Birmingham; Coventry Techn. Coll.; Gloucester Techn. Coll. und Univ. Birmingham. — [2] Canad. J. Chem. **31**, 9 (1953); **32**, 949 (1954).

H. ZIMMER

Nitrit und Thioharnstoff können nach K. HUTCHINSON und D. F. BOLTZ[1] mit *Eisen(III)-perchlorat* photometrisch bestimmt werden. Grundlage des Verfahrens ist die Oxydation von Thioharnstoff mit Nitrit zu Thiocyanat und nachfolgende Photometrierung mit Eisen(III)-perchlorat. Für die quantitative Nitritbestimmung ist ein größerer Überschuß von Thioharnstoff, für die Thioharnstoffbestimmung ein Überschuß von Nitrit notwendig. — *Zur Ausführung der Nitritbestimmung* gibt man

0,1—0,7 mg Nitrit in einen 50 ml-Meßkolben, fügt 5 ml einer 1%igen wäßrigen Thioharnstofflösung und 10 ml Pufferlösung (3 ml Eisessig + 4,9 g Kaliumacetat in 1 l) hinzu. Nach guter Durchmischung wird diese Lösung 30 min bei 70—80° C auf dem Wasserbad erhitzt, abgekühlt und nach Zugabe von 10 ml Eisen(III)-perchloratlösung (80 g $FeClO_4 \cdot 6H_2O$ + 34 ml 72%ige Perchlorsäure in 1 l) mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Die Extinktion wird gegen eine Blindlösung bei 455 mμ in 1 cm-Küvetten gemessen. Das Beersche Gesetz ist von 2 bis 12 ppm Nitrit erfüllt. — *Kleine Mengen Thioharnstoff* (4—32 ppm) werden ebenso bestimmt, nur fügt man in diesem Falle als Nitritüberschuß 5 ml einer 1%igen wäßrigen Kaliumnitritlösung hinzu. Von den untersuchten Kationen und Anionen stören Cr^{3+}(> 100), Ni^{2+} (> 150), Cd^{2+} (> 60), VO_3^- (> 85), $C_2O_4^{2-}$ (> 25), CO_3^{2-} (> 15), AsO_4^{3-} (> 15), PO_4^{3-} (> 30), J^- (> 5) und F^- (> 60 ppm). Ferner verursachen Cu, Sn^{IV} und Sn^{II}, Hg^{II}, Bi, Fe^{III}, Ag, ClO_4^-, $Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^-, $S_2O_3^{2-}$ und S^{2-} bei Anwesenheit von mehr als 0,5 mg Niederschläge. Die störenden Kationen können zum Teil durch einen Ionenaustauscher (Amberlite IR-120, Na-Form) entfernt werden. Weiterhin enthält die Arbeit Angaben über den p_H-Einfluß, die Nitrit-, Thioharnstoff- und Eisen(III)-Konzentration und über die Stabilität des Thiocyanatkomplexes (80 min).

[1] Analyt. Chemistry **30**, 54—56 (1958). Wayne State Univ., Detroit. Mich. (USA). H. Specker

Eine spektrochemische Bestimmungsmethode für Arsen, Antimon, Wismut, Zinn und Blei hat Y. Yokoyama[1] ausgearbeitet, mit der diese Elemente in der Größenordnung von 10^{-6} g/ml mit einer Reproduzierbarkeit zwischen 10 und 16% relativ bestimmt werden können. Zu der 1n salpetersauren Probenlösung wird Calciumnitrat (3 mg Ca/ml) als spektrochemischer Puffer und Cadmiumnitrat (0,2 mg Cd/ml) als Referenzelement zugegeben. 1 ml dieser Lösung wird vorsichtig eingedampft und getrocknet, ohne daß sich die Nitrate zersetzen. Nach dem Mörsern wird ein Drittel der Substanz in die Bohrung (2,5 mm Durchmesser, 2 mm Tiefe und 3 mm Außendurchmesser) einer Graphitelektrode gestopft, die vorher 30 sec mit einem Gleichstrombogen von 6 A vorgebrannt wurde. Zur Analyse wird die Substanz in einem Gleichstromdauerbogen von 6 bis 6,5 A bei einem Elektrodenabstand von 2,5 mm abgebrannt. Zur Lichtzerlegung wird ein Zeiss Qu-24-Prismenspektrograph benutzt. Die Belichtungszeit ist 10 sec bei einer Spaltbreite von 8 μ. Photometriert werden die Analysenlinien: As I 2349,84, Sb I 2598,06, Pb I 2802,00, Sn I 2839,99, Bi I 3067,72 und die Bezugslinie Cd I 3261,06 Å. Der Verf. gibt Eichgeraden an, die mit analog behandelten Standardproben aufgestellt sind. Die erfaßten Konzentrationsbereiche erstrecken sich von 9—300 μg As/ml, 3 bis 100 μg Sb/ml, 0,9—30 μg Sn/ml, 0,9—30 μg Pb/ml und 0,3—10 μg Bi/ml. Die Auswahl des spektrochemischen Puffers und des Referenzelementes wird an Hand von Versuchsergebnissen begründet. Außerdem wird gezeigt, daß die Nachweisempfindlichkeit der beschriebenen Methode besser ist, als wenn die Probenlösung auf die Elektrode aufgetropft wird, wobei dann allerdings nur 0,1 ml Lösung verwandt werden kann. Abschließend diskutiert der Verf. den Einfluß von Eisen, Aluminium, Natrium, Magnesium, Natriumphosphat und Phosphorsäure auf die Analyse.

[1] Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A, **9**, 419—425 (1957). Res. Inst. Iron, Steel and Other Metals. F. Rosendahl

Ein spektralphotometrisches Verfahren zur Mikrobestimmung von Sulfat beschreiben F. Egami und N. Takahashi[1]. Das Sulfat wird mit Bariumchlorid, der Bariumüberschuß mit Kaliumdichromat gefällt, und das überschüssige Chromat wird in alkalischer Lösung direkt photometriert. — *Ausführung.* 6 ml der zu

prüfenden neutralen Lösung mit 30—900 μg Sulfat (10—300 μg S) werden mit 1 ml 0,01 m $BaCl_2$-Lösung versetzt und 1 Std stehengelassen. Nach dem Zusatz von 2 ml 20%iger Natriumacetatlösung wird die Lösung 20 min im Eisbad aufbewahrt und anschließend mit 1 ml etwa 0,005 m $K_2Cr_2O_7$-Lösung versetzt. Die Lösung wird gut durchgemischt, auf 10 ml aufgefüllt und weitere 20 min gekühlt. Das Reaktionsgemisch wird zentrifugiert, und 2 ml der klaren Lösung werden mit 1 ml 1 n Natronlauge versetzt. Nachdem mit Wasser auf 10 ml aufgefüllt worden ist, wird die Extinktion bei 375 mμ gemessen und der Sulfatgehalt einer Eichkurve entnommen. — Bei der Untersuchung organischer Sulfate muß die Probe mit 0,2 ml konz. Salzsäure und 1 ml 0,01 m $BaCl_2$-Lösung zur Hydrolyse 3 Std im Dampfbad erhitzt werden. Beleganalysen zeigen die Verwendbarkeit der Methode, die nur durch Phosphat gestört wird.

[1] Bull. chem. Soc. Japan **30**, 442—444 (1957). Univ. Nagoya (Japan).

H. Zimmer

Zu spektralphotometrischen Bestimmung kleiner Mengen von Sulfat (> 0,06 ppm), Chlorid (> 0,05 ppm) und Fluorid (> 5 ppm) messen R. J. Bertolacini u. J. E. Barney II[1] die Absorption der beim doppelten Umsatz der Probenlösungen mit geeigneten, schwerlöslichen Metallchloranilaten freiwerdenden Chloranilationen bei 332 mμ. — *Ausführung.* Die Probenlösungen werden zunächst an einer 15 cm langen, mit dem Kationenaustauscher Dowex 50 X 8 in der Säureform beschickten Säule (1,5 cm Durchmesser) von störenden Kationen befreit. Die Eluate werden mit verd. Salpetersäure oder Ammoniaklösung auf p_H 7 eingestellt. Zur *Sulfatbestimmung* wird ein aliquoter Anteil des Eluates (< 40 ml) mit höchstens 0,5 mg SO_4 in einem 100 ml-Meßkolben mit 10 ml 0,05 m Kaliumhydrogenphthalat und 50 ml Äthanol versetzt und mit Wasser zur Marke aufgefüllt (Der p_H-Wert der Lösung soll jetzt 4 betragen). Dann gibt man 0,2 g Bariumchloranilat hinzu, läßt 15 min unter Umschütteln reagieren und mißt die Extinktion des Filtrates gegen eine in gleicher Weise behandelte Blindlösung. Ebenso verfährt man bei der *Fluoridbestimmung* (höchstens 5 mg F^-), jedoch setzt man anstelle von Äthanol Isopropanol zu und läßt mit Strontiumchloranilat reagieren. Bei der *Chloridbestimmung* (höchstens 0,5 mg Cl^-) benutzt man anstelle von Kaliumhydrogenphthalat 0,5 n Salpetersäure und als Lösungsmittel Methylcellosolve und setzt mit Quecksilber(II)-chloranilat um. Zur Aufstellung der Eichkurven geht man von entsprechenden Ammoniumsalzlösungen aus. Barium-, Quecksilber- und Strontiumchloranilat erhält man durch Eintropfen von Lösungen von $BaCl_2$, $Hg(NO_3)_2$ bzw. $Sr(NO_3)_2$ (50%ig) in wäßrige Chloranilsäurelösungen. — Die Fluoridbestimmung wird durch andere Anionen (HPO_4^{2-}, SO_4^{2-}, Cl^-, Br^-, J^-, CO_3^{2-}, $C_2O_4^{2-}$) erheblich gestört. Die Bestimmung von Chlorid und Sulfat in Wässern liefert übereinstimmende Werte mit anderen Verfahren.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 202—205 (1958). Res. Dep., Standard Oil Co., Whiting, Ind. (USA).

H. Hartkamp

Über die Abtrennung kleiner Mengen Chrom und Molybdän (10 μg) durch Mitfällung bei der Bildung von Oxydhydraten des Eisens und Mangans hat M. Tanaka[1] Untersuchungen angestellt. Wesentlich für eine quantitative Mitfällung ist der p_H-Wert, bei dem der Niederschlag entsteht. Die gesamte Fällung muß daher bei konstantem p_H-Wert durchgeführt werden, was nach zwei Methoden geschehen kann: 1. Durch Zerstörung einer löslichen Komplexverbindung durch Erhitzen oder Oxydation, 2. durch Oxydation oder Reduktion des zu fällenden Ions. Die Versuche zeigten, daß bei der Fällung von $Fe_2O_3 \cdot aq$ durch Oxydation von Fe^{II} mit NaOCl oder durch Zerstörung des Formaldoximkomplexes das gesamte Molybdän mitgefällt wird, wenn der p_H-Wert unter 4 liegt; über 9 bleibt es praktisch völlig in Lösung.

Die Mitfällung gelingt nicht bei der Zerstörung des ÄDTA-Komplexes. Bei der Fällung von Mangandioxydhydrat wird Mo bis $p_H < 5{,}3$ quantitativ mitgefällt, bei $p_H > 10$ bleibt es völlig in Lösung. Chrom findet sich bei der Fällung von $Fe_2O_3 \cdot aq$ aus dem Formaldoximkomplex nur zwischen p_H 8,2 und 9,5 vollständig im Niederschlag. — Im einzelnen werden folgende *Arbeitsvorschriften* gegeben: 1. Um $Fe_2O_3 \cdot aq$ aus einer $FeSO_4$-Lösung durch Oxydation mit NaOCl abzuscheiden, stellt man in einer Lösung, die in 30 ml 5 ml $FeSO_4$-Lösung (1 mg Fe/ml) und 10 μg Mo oder Cr enthält, mit einer Pufferlösung (entweder 1 n Essigsäure + 1 n Ammoniak oder 1 n Essigsäure + 1 n Na_2CO_3-Lösung) den geeigneten p_H-Wert ein, verdünnt auf 49 ml, gibt 1 ml 1%ige NaOCl-Lösung, die mit der gleichen Pufferlösung versetzt ist, hinzu, erhitzt 20 min auf 80° C, filtriert das ausgeschiedene Eisenoxydhydrat und wäscht dreimal mit je 3 ml der Pufferlösung, die auf 1/5 verdünnt worden ist. — 2. Aus der Lösung des Formaldoximkomplexes von Fe^{III} kann $Fe_2O_3 \cdot aq$ abgeschieden werden, indem man 10 ml einer Eisen(III)-sulfatlösung (2 mg Fe/ml) mit 50 ml Formaldoximlösung, erhalten aus 2 g Hydroxylammoniumsulfat und 1 ml 35%iger Formalinlösung in 50 ml H_2O, mischt, mit 1 n Natronlauge p_H 8 einstellt und auf 100 ml verdünnt. 10 ml dieser Lösung bringt man zu 10 ml der Lösung mit etwa 10 μg Mo oder Cr, stellt nun mit einer der Pufferlösungen den gewünschten p_H-Wert ein, verdünnt auf 50 ml und erwärmt 20 min auf 80° C. — 3. Zur Fällung von $Fe_2O_3 \cdot aq$ aus einer Lösung des Eisen-ÄDTA-Komplexes versetzt man 10 ml der Eisen(III)-sulfatlösung mit 6 ml 0,02 n ÄDTA-Lösung, verdünnt auf 90 ml, stellt etwa p_H 3 ein und verdünnt weiter auf 100 ml. Zu 10 ml dieser Lösung gibt man 20 ml der Mo- oder Cr-Lösung und 1 ml 30%iges Wasserstoffperoxyd, stellt wieder den gewünschten p_H-Wert ein, verdünnt auf 50 ml und erhitzt auf 80° C. — 4. Zur Ausscheidung von Mangandioxydhydrat aus einer $MnSO_4$-Lösung versetzt man eine Mischung aus 5 ml der $MnSO_4$-Lösung (1 mg Mn/ml), 10 ml der Mo- oder Cr-Lösung und 20 ml Wasser mit 5 ml Pufferlösung, verdünnt mit einer Lösung, die 2 ml einer $KMnO_4$-Lösung (1 mg Mn/ml) und 5 ml Pufferlösung enthält, auf 50 ml und bringt auf 80° C. — Nach dem Auflösen des Rückstandes in 2,5 ml 12 n Salzsäure fügt man 4 ml 10%ige KSCN-Lösung, 10 ml Aceton und 3 ml 10%ige $SnCL_2$-Lösung hinzu, verdünnt auf 25 ml und ermittelt den Gehalt an Molybdän durch Messung der Extinktion bei 470 mμ. — Chrom oxydiert man mit einer Aufschlämmung von Silberperoxyd zu Chromat und bestimmt es colorimetrisch mit Diphenylcarbazid bei 530 mμ.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 204—211. Faculté des Sciences, Nagoya (Japan).

G. Denk

Fluor. *Die auf der Entfärbung des Thorium-Alizarinlackes beruhende photometrische Fluorbestimmung* wird von A. A. Guntz u. M. Arene[1] eingehend untersucht. Wegen der kolloiden Natur des Farblackes und wegen der p_H-Abhängigkeit der Färbung und der Fluorkomplexbildung kann keine einheitlich gültige Eichfunktion gefunden werden. Vielmehr werden die bei konstanter Alizarinkonzentration an gepufferten Lösungen (p_H 2,95, halb neutralisierte 0,02 m Monochloressigsäure) gemessenen Extinktionen E ($\lambda = 5300$ Å) durch eine Schar von Kurven dargestellt, die mit der Thoriumkonzentration ansteigen und denen als Parameter verschiedene Fluorgehalte zugeordnet sind. Daraus leiten die Verff. zwei *Arbeitsweisen* für die Bestimmung ab: 1. Man titriert die alizarinhaltige, gepufferte Probenlösung mit 0,001 n Thoriumnitratlösung bis zu einem willkürlichen Extinktionswert E und entnimmt an Hand des Thoriumzusatzes und der Extinktion E den Fluorgehalt der Probenlösung aus der Eichkurvenschar. — 2. Zu einem definierten Volumen der alizarinhaltigen, gepufferten Probenlösung gibt man eine definierte Menge Thoriumlösung, die über den zugehörigen Meßwert den Fluorgehalt aus der Eichkurvenschar abzulesen gestattet. — Anwendungsbeispiele werden nicht mitgeteilt.

[1] Chim. analytique. **40**, 39—42 (1958).

H. Hartkamp

Die Isolierung, den Nachweis und die Bestimmung von Mikrogrammengen anorganischem Fluorid neben anorganischen und organischen Substanzen beschreibt R. J. Hall[1]. — Zur *Isolierung* wird die absteigende Papierchromatographie mit der Unlöslichkeit von CaF_2 in verdünnter Essigsäure kombiniert. 0,005—0,02 ml einer 1—20 μg anorganisches Fluorid enthaltenden Lösung werden auf einen Streifen Whatmanpapier Nr. 531 (23 × 15 cm) aufgetragen. Der Streifen wird vorher auf der Startlinie 4—5 cm breit mit einer 3%igen $CaCl_2$-Lösung, die 0,12% $Th(NO_3)_4 \cdot 4\ H_2O$ enthält, imprägniert. Dann wird absteigend mit einem Gemisch von Aceton p.a.-Eisessig-Wasser (85:3:12) 1—2 Std entwickelt. Nach Behandlung mit 0,1 m Ammoniaklösung wird der Streifen 2—5 min in einer gepufferten Lösung von Solochrom Brillantblau BS gebadet. [Eine Lösung von 0,1 g Solochrombrillantblau BS in 85 ml Wasser wird mit 15 ml Pufferlösung (22,7 g Monochloressigsäure + 120 ml n Natronlauge im Liter) versetzt]. Fluorid erscheint auf der Startlinie als tief violettblauer Flecken. Nach Waschen mit 0,1 n Borsäurelösung ist der Untergrund weiß. Es können noch weniger als 1 μg Fluorid erkannt werden. — Störendes Phosphat und Oxalat werden vorher nach W. D. Armstrong[2] mit $AgClO_4$-Lösung aus wäßrigem Aceton ausgefällt. Man versetzt dazu 2 ml Lösung, die 3 mg Fluorid in Gegenwart von 30 mg Störsubstanzen enthalten kann, mit 0,5 ml 10%iger $AgClO_4$-Lösung, füllt mit Aceton auf 5 ml auf und zentrifugiert. 4 ml der überstehenden Lösung werden mit 0,1 ml gesätt. KCl-Lösung versetzt, auf 5 ml aufgefüllt, und wieder zentrifugiert. Ein aliquoter Teil der Lösung dient zur Chromatographie. — Zur *Fluoridbestimmung* schneidet man die CaF_2-Fällung auf der Startlinie aus und eluiert sie durch Kochen mit 2 ml 0,1 n Salzsäure und anschließendes Waschen mit 5 ml Wasser. Die Lösung wird mit 0,04 n Natronlauge genau auf p_H 2,9—3,0 gebracht, was sehr sorgfältig zu geschehen hat. Dann wird mit gepufferter Alizarin S-Lösung (10 ml Monochloressigsäurepufferlösung werden mit 20 ml 0,01%iger Alizarin S-Lösung versetzt und auf 100 ml verdünnt) versetzt und mit 0,002 n Thoriumnitratlösung auf den Vergleichsfarbton eines in gleicher Weise behandelten Eluates eines gleich großen Filtrierpapierstückes titriert. Über eine Eichkurve erhält man den Fluoridgehalt der Probe. Die Titration erfordert etwas Übung, gibt dann aber gut reproduzierbare Werte.

[1] Analyst **82**, 663—667 (1957). Agric. Res. Council Inst. Animal Physiol. Biochem. Dep., Babraham, Cambridge (England). — [2] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **8**, 384 (1936); vgl. diese Z. **111**, 432 (1937/38). B. Sansoni

Eisen. *Zur raschen papierchromatographischen Trennung kleiner Mengen von zweiwertigem (25—1250 µg) und dreiwertigem Eisen (25—2500 µg)* empfehlen F. H. Pollard, J. F. W. McOmie, A. J. Banister und G. Nickless[1] die aufsteigende Arbeitstechnik auf Whatman-Papier Nr. 1 mit einem Laufmittel aus Diäthyläther-Methanol-Wasser-konz. Salzsäure (50 : 30 : 8 : 6) bei etwa 17 ± 2°C[2]. Die systematische Überprüfung der verschiedenen experimentellen Parameter ergab neben der genannten, hinsichtlich der Laufzeit und des Trenneffektes optimalen Laufmittelzusammensetzung die folgenden günstigsten *Arbeitsbedingungen:* Sättigungszeit für das Gefäß 60 ± 5 min; keine Equilibrierung des Papieres; Abstand Laufmitteloberfläche-Startlinie = 2 cm; Trocknungszeit für die aufgebrachte Substanzlösung 5—10 min (je nach Menge und Mengenverhältnis Fe^{II}/Fe^{III}, Tab. im Orig.); Laufstrecke 15 cm. Unter diesen Bedingungen werden folgende R_f-Werte gemessen: Fe^{II} 0,17 ± 0,02, Fe^{III} 0,82 ± 0,02. In den unmittelbar nach Ende der Entwicklung mit Ammoniak geräucherten Chromatogrammen können die Fe^{III}- und Fe^{II}-Flecken (das letzte wird beim Räuchern oxydiert) im UV-Licht gut lokalisiert werden. Die ausgeschnittenen Flecken werden zum Zwecke der quantitativen Eisenbestimmung in einem 100 ml-Becherglas je 1 min lang in der Siedehitze mit 10 ml

Salzsäure (1 : 1), dann mit 10 ml Salzsäure (1 : 3), zuletzt mit 10 ml Wasser extrahiert. Die vereinigten, über eine G 3-Fritte filtrierten Extrakte werden bis auf wenige Tropfen eingeengt und in einen 25 ml-Meßkolben übergeführt. Dazu gibt man 2 ml 5%ige Hydroxylammoniumchloridlösung und neutralisiert die mit einem Tropfen 0,05%iger wäßriger Methylorangelösung versetzte Flüssigkeit durch vorsichtige Zugabe von 2n Natronlauge (Capillarpipette) bis zum Farbumschlag nach Gelb. Danach versetzt man mit 1 ml einer Lösung von 0,247 g 2-Nitroso-1-naphtholsulfonsäure-4 in 100 ml wäßrigem Methanol (1 + 4), stellt mit 3,0 ml 0,2 m Essigsäure und 7 ml 0,2m Natriumacetatlösung den p_H-Wert auf 5 ein, füllt zur Marke auf und mißt die Extinktion bei 700 mμ gegen eine mit einem gleichartigen Fe-freien Papierstück hergestellte Blindlösung. — Das *Reagens 2-Nitroso-1-naphtholsulfonsäure-4* bildet mit zweiwertigem Eisen in empfindlicher Reaktion einen 1 : 3-Komplex, dessen Absorptionsmaximum bei 700 $\pm$ 10 mμ seine größte Intensität bei p_H 5,0 $\pm$ 0,5 erreicht. Die Extinktion stellt sich bei ausreichendem Überschuß augenblicklich ein, folgt dem Beerschen Gesetz im angegebenen Konzentrationsbereich (0—4 μg Fe/ml) und ist lange Zeit stabil. Störungen durch andere Metalle werden durch die chromatographische Vortrennung ausgeschaltet. — Das Trenn- und Bestimmungsverfahren ist bei Eisenmengen von 25—2500 μg und bei Mengenverhältnissen $Fe^{II} : Fe^{III} = 1 : 49$ bis 25 : 1 mit einem Gesamtfehler von 1—3% behaftet. — Das beschriebene Verfahren kann auch zur *Bestimmung von Eisen* (100 μg) *neben Chrom, Mangan, Kobalt, Nickel oder Kupfer* (1 mg) benutzt werden[2].

[1] Analyst **82**, 780—800 (1957). Dep. Inorganic Physical Chem., Univ. Bristol (England). — [2] Pollard, F. H., J. F. W. McOmie u. A. J. Banister: Chem. and Ind. **1955**, 1598; vgl. diese Z. **151**, 284 (1956). H. Hartkamp

Die Palladiumbestimmung mit Äthylendiamintetraacetat[1] kann nach Untersuchungen von J. Kinnunen und B. Merikanto[2] verbessert werden, wenn man die Rücktitration des Reagensüberschusses mit Mangan(II)-salzlösung in eisgekühlter Lösung vornimmt. Die Verff. geben auch eine Rücktitrationsmethode mit Thorium- oder Thallium(III)-nitratlösungen unter Verwendung von Xylenolorange als Indicator an. — *Ausführung. 1. Titration in ammoniakalischer Lösung.* Zur schwach sauren, 5—50 mg Palladium enthaltenden Probelösung fügt man 30 ml 0,01 m ÄDTA-Lösung, verdünnt mit eiskaltem Wasser auf 150 ml und versetzt bei 5° C mit 0,1 g Ascorbinsäure, Eriochromschwarz T als Indicator und NH_4OH-NH_4Cl-Pufferlösung bis zur Blaufärbung. Anschließend wird mit 0,01 m Mangan(II)-sulfatlösung bis auf Rotfärbung zurücktitriert. — *2. Titration in saurer Lösung.* Man verfährt wie oben, versetzt nach der ÄDTA-Zugabe mit Ammoniumacetat, bis sich ein p_H-Wert von 3 einstellt, gibt einige Tropfen des Xylenolorange-Indicators zu und titriert mit 0,01 m Thoriumnitratlösung auf Rotfärbung. Dann wird mit ÄDTA-Lösung auf Gelbfärbung zurücktitriert. Bei Verwendung von Thallium(III)-nitratlösung an Stelle der Thoriumnitratlösung wird bei p_H 4—5 in heißer Lösung titriert.

[1] Kinnunen, J., u. B. Merikanto: Chemist-Analyst **44**, 11 (1955); vgl. diese Z. **148**, 283 (1955/56). — [2] Chemist-Analyst **47**, 11 (1958). Outokumpu Oy, Metalworks, Pori (Finnland). Klaus Brodersen

III. Analyse organischer Stoffe

1. Elementaranalyse

Zur Mikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Substanzen haben G. I. Robertson, L. M. Jett und L. Dorfman[1] eine Apparatur (Abb. 1) zusammengestellt, die eine schnelle Verbrennung der Probe ermöglicht

(Verbrennungsdauer 10 min, Gesamtdauer der Analyse 20 min). Die Substanz (etwa 2—5 mg) wird in eine dünnwandige Quarzkapsel (Länge 5 cm, äußerer Durchmesser 7—8 mm), die mit einem dünnen Platinblech ausgelegt ist, eingewogen und in einem raschen Sauerstoffstrom (Geschwindigkeit 50 ml/min) bei 900—950° C verbrannt. [Zur Reinigung wird der Sauerstoff erst durch einen 20 cm langen Verbrennungsofen (750° C), danach durch ein U-Rohr geleitet, das je zur Häfte mit Natronasbest und Magnesiumperchlorat gefüllt ist.] Das 60 cm lange Verbrennungsrohr (äußerer Durchmesser 12,5 mm) enthält zur Absorption von Halogenen und Schwefeloxyden eine 5 cm lange Silberdrahtrolle (*A*) sowie eine 13 cm lange Schicht aus elektrolytisch hergestellter Silberwolle (*B*), die auf 500° C erhitzt wird. Eine 2 cm lange Schicht aus Quarzwolle (*C*) — etwa in der Mitte des 20 cm langen stationären Verbrennungsofens — soll Kohlenstoffteilchen zurückhalten. Die Absorptionsröhrchen für H_2O und CO_2 sind Pregl-Röhrchen, derart abgeändert, daß sie alsbald nach der Verbrennung gewogen werden können. Am Eintritt in das Magnesiumperchloratröhrchen zur H_2O-Absorption ist eine Heizspirale aus Kupferdraht angebracht, um zu verhindern, daß sich in der 3 cm langen Zuleitungscapillare Kondensationswasser bildet. Das Röhrchen zur CO_2-Absorption wird erst mit einer 2 cm langen Schicht aus Magnesiumperchlorat, anschließend mit Natronasbest gefüllt. Quarzwolle trennt die beiden Schichten. Zwischen die Absorptionsröhrchen wird ein MnO_2-Röhrchen zur Absorption von Stickstoffoxyden geschaltet, das am Rohraustritt mit einer 1 cm langen Magnesiumperchloratschicht beschickt ist (das Mangandioxyd wird

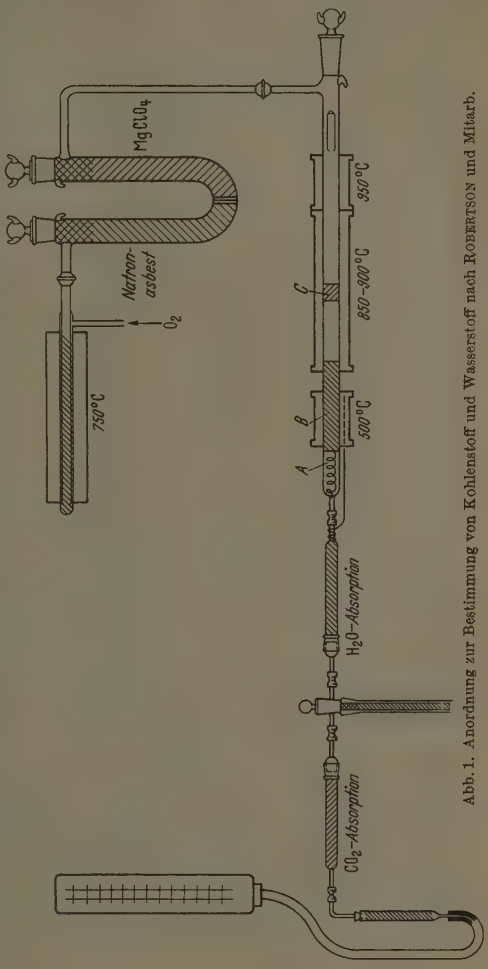

Abb. 1. Anordnung zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff nach Robertson und Mitarb.

vor Gebrauch 2 Std bei 100° C im Vakuum getrocknet). Die Verbindungsschläuche der Absorptionsröhrchen sind aus Silicongummi. — *Arbeitsweise.* Nachdem die Apparatur etwa 10—20 min mit Sauerstoff gespült worden ist (der Sauerstoffstrom wird dann ununterbrochen aufrechterhalten, damit die Apparatur stets unter leichtem Überdruck steht und keine atmosphärischen Verunreinigungen eindringen können), werden die Absorptionsröhrchen abgeschlossen, sofort gewogen und wieder angeschlossen. Hierauf wird die Probe mit Hilfe des 6,5 cm langen beweglichen Ofens (950° C) verbrannt. Dazu wird der Ofen langsam (während 3 min) in Richtung Quarzkapsel bewegt, über der er 3 min verbleibt, um dann im Verlauf weiterer 4 min zu seiner Ausgangsstellung zurückzukehren. Man spült danach die Apparatur noch 5 min und bestimmt sofort die Gewichtszunahme der Absorptionsröhrchen. Ein Blindwert ist zu berücksichtigen. Die Analysendauer beträgt 20 min.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 132—135 (1958). Ciba Pharmaceutical Products, Inc., Summit, N.J. (USA). K. Machner

Stickstoff. Durch einige Abänderungen in der üblichen *Mikroapparatur zur Stickstoffbestimmung nach Dumas*, darunter durch Verminderung der CuO-Füllung um das 15fache und der reduzierten Cu-Füllung um das 4fache, ist es V. A. Klimova und I. F. Dubinina[1] gelungen, gute Mikrostickstoffbestimmungen nach Dumas auch mit schwer verbrennlichen Stoffen zu erzielen. Die Apparatur besteht wie üblich aus einem Kipp-Apparat für die CO_2-Entwicklung, einem Verbrennungsrohr (400×10 mm), dem durch Hahnverbindung angeschlossenen Azotometer (mit 50%iger Kalilauge gefüllt) und 2 umgreifenden Röhrenöfen (60 und 140 mm lang). Die Probe wird in ein Quarzgläschen (90×5 mm) eingewogen und mit einem Gemisch aus CuO und NiO (100:1) vermischt. Dann füllt man das Rohr bis zur Hälfte mit CuO und schließlich mit bei 400—500° C im Wasserstoffstrom reduziertem Kupfer. Das Verbrennungsrohr wird im (zum Azotometer weisenden) Röhrenteil mit einer 60 mm langen Hopkalitschicht gefüllt, dann folgt das Quarzgläschen (das geschlossene Ende zum Azotometer). Mit dem kleinen Ofen wird die Hopkalitschicht auf 150° C erhitzt, der größere Ofen erhitzt das Verbrennungsrohr auf 750° bis 800° C und wird allmählich zum offenen Ende des Quarzgläschens hin und über dieses so langsam geschoben, daß im Azotometer in 2 min je ein Stickstoffbläschen aufsteigt. Die übrigen Operationen sind die üblichen. Die Ergebnisse der 5 Beleganalysen sind erheblich genauer als jene, die zum Vergleich nach dem üblichen Dumas-Verfahren durchgeführt worden sind.

[1] Izv. Akad. Nauk SSSR. Otdel. chim. **1958**, 129—132 [Russisch]. Akad. Wiss. UdSSR, Zelinsky-Inst. organ. Chem. A. v. Wilpert

Über Schwierigkeiten bei der Analyse von ^{15}N-haltigen Stickstoffverbindungen haben J. B. Capindale und D. H. Tomlin[1] kürzlich berichtet. A. P. Sims und E. C. Cocking[2] zeigen nun, daß der Zerfall von Natriumhypobromit zu Natriumbromid und Sauerstoff, der nach P. Fleury[3] durch Spuren von Kupfer(II) katalysiert wird, durch Zugabe von 0,1% Kaliumjodid unterbunden werden kann. Wenn dann noch das Reaktionsgefäß nach vollzogener Oxydation mit flüssiger Luft ausgefroren wird, lassen sich auch andere Nebenprodukte wie Stickoxyd und Kohlendioxyd entfernen, die die Messungen bei den Massenzahlen 28, 29 und 30 stören. Die Kontrolle dieses Verfahrens mit ^{15}N-angereicherten Ammoniumsalzen ergibt gute Übereinstimmung bei einem Fehler von etwa ± 0,5%.

[1] Nature **180**, 701 (1957); vgl. diese Z. **162**, 200 (1958). — [2] Nature (London) **181**, 474(1958). Univ. Bristol (England). — [3] C. R. Acad. Sci., **171**, 957 (1920).

J. Rasch

Halogene. *Ein argentometrisches Mikroverfahren zur Halogenbestimmung in organischen Verbindungen mit Variaminblau als Indicator* beschreiben L. Erdey, L. Mazor und T. Meisel[1]. Die chlor-, brom- oder jodhaltige Substanz wird nach W. Schöniger[2] in einer Sauerstoffatmosphäre verbrannt und der Halogengehalt in der Absorptionsflüssigkeit direkt durch Titration mit 0,01 n Silbernitratlösung und Variaminblauacetat bestimmt. — *Ausführung.* 5—10 mg Substanz werden in ein Stückchen Filtrierpapier eingepackt und in einem geschlossenen, mit Sauerstoff gefüllten 300 ml-Erlenmeyerkolben verbrannt. Der Kolben enthält 10 ml Wasser, 2 ml 2 n Natronlauge und 3—5 Tropfen 30%iges Wasserstoffperoxyd als Absorptionslösung. Nach der Verbrennung wird der Kolben 10—12 min geschüttelt und dann wird die Lösung einige Minuten gekocht. Nach dem Abkühlen wird mit 4 ml 2 n Essigsäure angesäuert und zur Zersetzung von salpetriger Säure mit 0,3—0,5 g Harnstoff versetzt. Nach nochmaligem Aufkochen und Abkühlen wird die Lösung mit 8—10 Tropfen Indicatorlösung versetzt und mit 0,01 n $AgNO_3$-Lösung titriert. Zur besseren Erkennung des Endpunktes werden während der Titration 0,2 bis 0,3 g Titandioxyd zugesetzt. Der Umschlag erfolgt von Weiß nach Blaßviolett. Bei der Analyse bromhaltiger Verbindungen muß zur Reduktion von primär gebildeten Hypobromit mehr Wasserstoffperoxyd (10—12 Tropfen) zur Absorptionslösung zugegeben werden. Enthält die Substanz Jod, so wird die essigsaure Lösung mit 0,1 g metallischem Magnesium zur Reduktion von Hypojodit und Jodat versetzt und zur Vertreibung des Wasserstoffs aufgekocht. Vergleiche mit anderen Verfahren zeigen die Genauigkeit der Methode. — *Bestimmung von Chlor und Schwefel nebeneinander.* Man verbrennt wie oben, versetzt 10 ml Absorptionslösung mit 40 ml Isopropylalkohol und 1 Tropfen 0,2%iger wäßriger „Thorin"-Indicatorlösung und titriert die Sulfationen nach J. S. Fritz und S. S. Yamamura[3] sowie H. Wagner[4] mit 0,005 m $Ba(ClO_4)_2$-Lösung. Anschließend wird der Isopropylalkohol verkocht und die Lösung 1 ml n Natronlauge gekocht. Nach der Zersetzung des Wasserstoffperoxyds säuert man mit 2 ml 2 n Essigsäure an und bestimmt die Chloridionen in der beschriebenen Weise. — *Indicatorlösung.* 0,2 g Variaminblau-hydrochlorid werden mit wenig Wasser verrieben und mit etwas 0,1 n Ascorbinsäurelösung bis zur Farblosigkeit reduziert. Durch Zusatz von 5 ml n Natronlauge wird die Base gefällt und mit Benzol extrahiert. Nach Ablassen der wäßrigen Phase wird die Benzolschicht mit 20 ml 20%iger Essigsäure geschüttelt. Diese essigsaure Indicatorlösung ist etwa 14 Tage haltbar.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 140—146. Techn. Univ., Budapest (Ungarn). — [2] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 123; **1956**, 869; vgl. diese Z. **150**, 306 (1956); **154**, 158 (1957). — [3] Analyt. Chemistry **27**, 1461 (1955); vgl. diese Z. **154**, 283 (1957). — [4] Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 19; vgl. diese Z. **158**, 439 (1957). H. Zimmer

Mikrobestimmung von Chlor und Brom in organischen Stoffen. M. Večeřa und J. Bulušek[1] beschreiben nochmals die Analysenmethoden, über die bereits früher ausführlich berichtet worden ist[2].

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 41—51. Mikroanalyt. Lab., Forsch.-Inst. organ. Synthesen, Pardubice-Rybitví (ČSR). — [2] Večeřa, M., u. J. Bulušek: Chem. Listy **51**, 1475 (1957); vgl. diese Z. **161**, 284 (1958); M. Večeřa u. A. Spěvák: Chem. Listy **51**, 2037 (1957); vgl. diese Z. **163**, 205 (1958). K. Machner

---

2. Qualitative und quantitative Analyse

Mit der Derivatbildung von kleinen Mengen organischer Substanzen sowie mit der Ermittlung der unteren Grenzen von organischen Reaktionen befassen sich N. D. Cheronis, H. Stein und V. M. Levey[1]. Es wird die Reaktion von Carbonyl-

verbindungen mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin untersucht, wobei sich das entsprechende Hydrazon bildet. Bei dieser Reaktion besteht folgendes Gleichgewicht: $R_2CO + NH_3B^+ \rightleftharpoons R_2CNB + H_3O^+$. Da das gebildete Hydrazon meist schwer löslich ist und ausfällt, so ist das Gleichgewicht bei höheren Konzentrationen bis herab zu 10^{-1} bzw. 10^{-2} m weit nach rechts verschoben. Beispielsweise beträgt die Menge des gebildeten Acetaldehydhydrazons bei $5 \cdot 10^{-2}$ m Lösungen 70%. Die Bestimmung des Hydrazons erfolgte hierbei in der Weise, daß der Überschuß an Hydrazinreagens durch Reduktion von Tetrazoliumsalz colorimetrisch ermittelt wurde (vgl. [2]). Bei $5 \cdot 10^{-3}$ m Lösungen wird hingegen nur etwa 20% Hydrazon gebildet. Isoliert man nun zwecks Nachweis der Carbonylverbindung das in der Lösung vorhandene Hydrazon in kristalliner Form, so erhält man bei $5 \cdot 10^{-2}$ m Lösungen statt 24 mg effektiv nur 11 mg, bei $5 \cdot 10^{-3}$ m Lösungen statt 2,4 mg nur 0,2 mg und bei $5 \cdot 10^{-4}$ m Lösungen statt 0,24 mg null mg. Mit steigender Verdünnung treten also zunehmende Verluste an kristallinem Hydrazon zufolge der Löslichkeit und verminderter Kristallisationsneigung auf. Wesentlich empfindlicher als die präparative Isolierung des Hydrazons ist sein chromatographischer Nachweis, wobei sich Äther-Hexan-Wasser als Solvens bewährt hat. Hierbei wandert das Hydrazon und ist durch den R_f-Wert identifizierbar, während überschüssiges Reagens am Startpunkt zurückbleibt. Auf diese Weise können Hydrazone von cyclischen Ketonen und aromatischen Aldehyden in Mengen von 5 μg/100 μl (3 Tropfen) sowie Hydrazone von aliphatischen Ketonen in Mengen von 50 μg/100 μl nachgewiesen werden. — *Darstellung und präparative Isolierung von Dinitrophenylhydrazonen.* 0,05 ml von 10^{-2} bis 10^{-3} m Lösungen beider Reaktanten werden in einer verschlossenen Capillare von 2—3 mm Durchmesser 30 min erhitzt und abgekühlt. Die entstandene feste Phase wird durch Zentrifugieren abgetrennt, gewaschen und aus 50%igem Methanol umgelöst.

[1] Microchemical J. **1**, 39—53 (1957). Brooklyn Coll. N. Y. (USA). — [2] Cheronis, N. D.: Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 925; vgl. diese Z. **153**, 296 (1956). G. Kainz

Die Analyse einiger aliphatischer Chlorverbindungen mit dem Massenspektrometer wird von S. Araki und N. Yamaguchi[1] kritisch überprüft. Untersucht werden freies *Chlor*, *Salzsäure*, *Chloroform*, *Tetrachlorkohlenstoff*, *Vinylchlorid*, *Vinylidenchlorid*, *Propylenchlorid* u. a. Freies Chlor läßt sich neben Salzsäure wegen der geringen Reproduzierbarkeit der „cracking patterns" und der Empfindlichkeit nur sehr schwierig nachweisen und bestimmen; das gleiche gilt für den Nachweis von *Chlorsäure*, die frei von elementarem Chlor ist. Die Massenspektren von Vinylchlorid und Vinylidenchlorid sind dagegen gut reproduzierbar. Die rechnerische Auswertung von fünf synthetischen Mischungen ergab gute Übereinstimmung. Die Versuchsbedingungen waren: Auffängerstrom 12,5 mA, Elektronenbeschleunigungsspannung 70 V und die Ionenbeschleunigungsspannung bei der Masse 28 3200 V.

[1] Jap. Analyst **6**, 764—767 (1957) [Japanisch] (Nach engl. Zus.fass. ref.). Inst. Technoanalyt. Chem. Univ. Tokyo (Japan). H. Specker

Zur quantitativen Bestimmung von Phytol haben O. Hromatka und L. Stenzel ein gravimetrisches und ein colorimetrisches Verfahren ausgearbeitet. Das erste beruht auf der Wägung der schwer löslichen Verbindung des Phytol-3,5-dinitrobenzoesäureesters mit α-Naphthylamin, das zweite auf der Farbmessung des orangeroten Urethans aus Phytol und 4-Benzolazo-phenylisocyanat. Das colorimetrische Verfahren findet Anwendung zur Bestimmung des Phytolgehaltes von Pflanzen (vgl. das folgende Referat). — *Gravimetrische Bestimmung.* Man wägt in einen 50 ml-Schliff-Erlenmeyer etwa 1 g „Rohphytol" genau ein, löst es in 5 ml

Pyridin, gibt 1,6 g 3,5-Dinitrobenzoylchlorid zu, schüttelt unter gelindem Erwärmen bis zur völligen Lösung und läßt 1 Tag stehen. Dann bringt man den mit 20 ml Wasser gemischten Ansatz in einen Scheidetrichter (S 1), spült mit Äther (Ae) quantitativ nach, säuert mit verdünnter Schwefelsäure auf kongosauer an, läßt die wäßrige Phase in einen zweiten Scheidetrichter (S 2) ab, schüttelt den Ae mit 10 ml Wasser aus (an der Phasengrenze auftretende Flecken von Dinitrobenzoesäureanhydrid bleiben unbeachtet) und gibt auch dieses zu der sauern Lösung, die nun mit Ae ausgeschüttelt wird, den man nach Waschen mit wenig Wasser in S 1 bringt. Die vereinigten Ae-Ausschüttelungen in S 1 schüttelt man nun mit verdünnter Sodalösung, anschließend mit Wasser aus, extrahiert die wäßrig-alkalischen Auszüge in S 2 mit Ae, den man wieder mit Wasser wäscht, und bringt schließlich alle Ae-Auszüge quantitativ in einen Erlenmeyer, trocknet sie mit Na_2SO_4, filtriert quantitativ in einen Rundkolben und dampft den Ae im Vakuum ab. Den Rückstand versetzt man mit einer Lösung von 2,0 g α-Naphthylamin in 10 ml Methanol, erwärmt die dunkelrote Flüssigkeit auf 50° C, gibt tropfenweise Ae bis zur völligen Lösung zu und kühlt einige Stunden, wobei die α-Naphthylaminverbindung des 3,5-Dinitrobenzoesäure-phytylesters in Form orangeroter Nadeln mit F 60°—61° C quantitativ auskristallisiert. Man saugt ab, wäscht mit 10 ml eiskaltem Methanol nach, trocknet im Vakuum und wägt. 1,000 g der Verbindung entsprechen 0,4678 g Phytol.

[1] Mh. Chem. 89, 54—60 (1958). I. Chem. Inst. Univ. Wien. K. Söllner

Im Anschluß an die vorstehende Mitteilung erläutern O. Hromatka, W. Bröll und L. Stentzel[1] die *colorimetrische Bestimmung des Phytolgehaltes von Pflanzen* an dem Beispiel der Aufarbeitung von Blättern der Roßkastanie. — *Arbeitsweise.* Man trocknet 100 g frische Blätter bei 70° C, treibt das zerkleinerte Trockengut durch ein feinmaschiges Sieb und extrahiert es im Soxhlet-Apparat erschöpfend mit 96%igem Äthanol, wobei man dieses mehrmals im Vorlagekolben erneuert. Nach dem Eindampfen der vereinigten Extrakte im Vakuum auf 50 ml versetzt man das Konzentrat mit 4 g 50%iger Natronlauge, erhitzt 3 Std unter Rückfluß, verdünnt nach dem Erkalten mit 150 ml Wasser, wobei eine blanke Lösung entsteht, und schüttelt diese 11 mal mit je 50 ml Petroläther (Kp 35—50° C) aus. Die vereinigten Ausschüttelungen dampft man im Vakuum bei 100° C und 12 Torr zur Gewichtskonstanz ein, wägt den Rückstand, nimmt ihn wieder in 5 ml Petroläther auf und überträgt diese Lösung mittels einer Pipette unter Nachspülen quantitativ auf die Spitze einer mit Petroläther getränkten Säule von Aluminiumoxyd nach Brockmann von 1,7 cm ⌀ und 35 cm Höhe. Nach dem Entwickeln mit Petroläther-Äther (3 + 1) trennt man die oben und unten von je einer gefärbten Zone begrenzte farblose Mittelschicht der Al_2O_3-Säule mechanisch ab, eluiert sie quantitativ mit einer Mischung aus Methanol und Äther (3 + 1), dampft das Lösungsmittel in einem Schliffkolben ab, bringt den Rückstand in ein 20 cm langes Rohr mit angeschmolzener Kugel von 2 cm ⌀, dampft bei 10 Torr zur Trockne ein und destilliert den Rückstand bei 110—150° C und 0,001 Torr ab, wobei sich innerhalb von 20 min in dem mit einem feuchten Wattebausch gekühlten Rohr ein leicht bewegliches Öl sammelt. Dieses Destillat spült man nach dem Abschneiden der Kugel mit 25 ml Benzol in einen Kolben, gibt 0,4 g 4-Benzolazo-phenylisocyanat zu und erhitzt 6 Std unter Rückfluß und Feuchtigkeitsausschluß am siedenden Wasserbad. Den nach dem Abdampfen des Benzols im Vakuum erhaltenen Rückstand nimmt man in Petroläther auf, bringt die Lösung quantitativ auf eine mit Petroläther getränkte Al_2O_3-Säule (Maße siehe oben), entwickelt mit Petroläther-Äther (3 + 1) und eluiert die am schnellsten wandernde orangegelbe Phytylurethan-Zone quantitativ. Nach vorsichtigem Abdampfen des Lösungsmittels nimmt man das zurückbleibende rote Öl in Benzol auf und ermittelt

im Pulfrich-Photometer mit Filter S 47 die Extinktion der 1 cm-Schicht. Durch Vergleich mit analog bearbeiteten Standardlösungen erfolgt die Bestimmung des Phytolgehaltes.

[1] Mh. Chem. 89, 116—125 (1958). K. Söllner

Zur Mikrobestimmung flüchtiger Aldehyde, die durch Oxydation der entsprechenden Aminosäuren mit Ninhydrin erhalten werden, empfehlen I. R. Hunter und E. F. Potter[1] die Absorption der Aldehyde durch Natriumhydrogensulfit und eine anschließende jodometrische Bestimmung der erhaltenen Aldehyd-Bisulfitverbindungen. — *Arbeitsweise.* 10 ml der Probelösung mit etwa 3 mg Aminosäurestickstoff werden in den Reaktionskolben der Oxydationsapparatur (Abb. 1) eingebracht und mit 1 g Kaliumdihydrogenphosphat, 2,1 g Natriumchlorid, 2 ml Siliconöl (Dow Corning 703) und 114,3 mg Ninhydrin versetzt. (Die Ninhydrinmenge richtet sich nach dem Gehalt an Aminosäurestickstoff. Man verwendet die 38,1fache Menge an Ninhydrin.) Man setzt die Apparatur zusammen, füllt das Absorptionsrohr mit 25 ml frisch bereiteter 1%iger Natriumhydrogensulfitlösung, stellt die Wasserkühlung an und erhitzt das Reaktionsgemisch 45 min auf 100—105°C (bei Gegenwart von Phenylalanin oder Methionin muß 2,5 bzw. 4 Std erhitzt werden). Während der Reaktionsdauer wird ein Stickstoffstrom mit einer Fließgeschwindigkeit von 80—90 ml/min durch die Apparatur geleitet. Nach Beendigung der Destillation spült man die Absorptionslösung quantitativ in einen 50 ml-Meßkolben und füllt zur Marke auf. In einem aliquoten Teil (10 ml) der erhaltenen Lösung wird zunächst das überschüssige Hydrogensulfit durch vorsichtige Zugabe von 0,1n, dann 0,02n Jodlösung zerstört (man verwendet eine 0,5%ige Stärkelösung als Indicator). Anschließend gibt man zur Oxydation der Aldehydbisulfitverbindungen 10 ml der 0,02n Jodlösung zu, versetzt mit 5 ml 2n Natriumcarbonatlösung, läßt das Reaktionsgemisch 20—30 min im Dunkeln stehen, gibt dann 10 ml 1n Schwefelsäure zu, läßt erneut 10 min im Dunkeln stehen und titriert den Jodüberschuß mit 0,02n $Na_2S_2O_3$-Lösung. Der Blindwert der 1%igen Natriumhydrogensulfitlösung wird entsprechend titriert. Nach dem beschriebenen Verfahren werden 100 ± 2% der eingesetzten Aldehyde wiedergefunden.

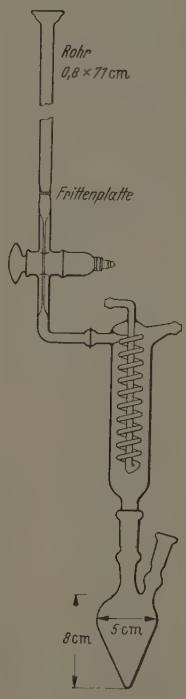

Abb. 1. Oxydationsapparatur zur Mikrobestimmung flüchtiger Aldehyde nach Hunter und Potter

[1] Analyt. Chemistry **30**, 293—295 (1958). Western Regional Res. Lab., Albany, Calif. (USA). K. Machner

Die spektralphotometrische Bestimmung und papierchromatographische Trennung von Aldehyden als Eisen(III)-hydroxamsäurekomplexe beschreiben E. Bayer, K.-H. Reuther und R. Ter Heide[1]. *Aliphatische* sowie *unsubstituierte*

aromatische und *heterocyclische Aldehyde* lassen sich spezifisch *neben Dialdehyden, Ketonen,* sowie *kernsubstituierten aromatischen Aldehyden* nachweisen. — *Arbeitsweise.* Zur Aufstellung der *Eichkurve* werden zu 20 ml abs. Diäthyläther 0,005—0,2 ml der Aldehyd-Standardlösung (1 g auf 100 ml mit abs. Äthanol aufgefüllt), 8 ml einer frischen Benzsulfhydroxamsäurelösung (8 g in 100 ml abs. Methanol) und 2 ml 12,5%ige methanolische Natronlauge gegeben, das Reagensglas verschlossen und genau 40 min bei 25° ± 1° C gehalten. Nach Zusatz von 0,46 ml 32%iger Salzsäure wird durch ein Schl. & Sch.-Filter Nr. 560 filtriert, 3 mal mit je 2 ml Äther gewaschen, die Lösung im Vakuum auf 1 ml eingeengt und mit abs. Methanol in einen 10 ml-Meßkolben gespült. Nach Zugabe von 0,2 ml einer 2%igen Lösung von wasserfreiem Eisen(III)-chlorid in Methanol wird mit Methanol auf 10 ml aufgefüllt und die Extinktion bei 525 mμ im Elko II oder Spektralphotometer PMQ II von Zeiss gemessen. Die Vergleichsprobe wird, lediglich unter Verwendung von 0,2 ml aldehydfreiem Äthanol in gleicher Weise hergestellt. Zur *Bestimmung der Aldehyde* verwendet man 20 ml ätherische Lösung mit 50—2000 μg Aldehyd und verfährt wie oben. — Zur *papierchromatographischen Trennung* wird die nach der gleichen Vorschrift hergestellte ätherische Hydroxamsäurelösung (5—50 μg Aldehyd) auf Schl. & Sch.-Papier 2043 b M, das mit 2%iger methanolischer Eisen(III)-chloridlösung imprägniert und bei 80° C getrocknet worden ist, aufgetragen. Man chromatographiert 20 Std absteigend mit n-Butanol-Dimethylformamid-Wasser (4,5:0,5:5,0; organische Phase). Die Flecke können zur quantitativen Bestimmung mit Methanol eluiert werden.

[1] Chem. Ber. **90**, 1929—1933 (1957). Forsch.-Inst. Rebenzüchtung, Geilweilerhof/Landau (Pfalz). A. Mühredel

Zum Nachweis aromatischer Acylamide, die wegen ihrer carcinogenen Wirkung bekannt sind, empfiehlt E. Sawicki[1] die Farbreaktion mit *Piperonalchlorid.* Aromatische Acylamide reagieren mit Piperonalchlorid bei Gegenwart von Trifluoressigsäure unter Bildung der verschiedensten Farbverbindungen mit Absorptionsmaxima zwischen 515 und 750 mμ. Aromatische Kohlenwasserstoffe (außer Benzol) und Phenole stören die Farbreaktion; Phenole können jedoch durch alkalische Extraktion beseitigt werden und aromatische Kohlenwasserstoffe sind meist nur in sehr kleinen Mengen vorhanden. — *Ausführung.* Die zu untersuchende Substanz wird in Chloroform gelöst. Man versetzt 1 ml dieser Lösung mit 0,7 ml einer 5%igen Lösung von Piperonalchlorid in Chloroform (die Lösung ist im Kühlschrank 3 Tage haltbar), verdünnt mit Trifluoressigsäure auf 10 ml, schüttelt kräftig und läßt das Reaktionsgemisch noch 5—10 min stehen. Nachstehend sind die einzelnen Verbindungen und (in Klammern) ihre Farbentwicklung, die Wellenlängen der Absorptionsmaxima und (zum Teil) die Empfindlichkeit der Farbreaktion (angegeben in μMol/3 ml Lösung, die in 1 cm-Küvetten eine optische Dichte von 0,1 anzeigen) genannt: *N-Phenylurethan* (rot; 546; 0,1), *N-1-Naphthylurethan* (blau; 614; 0,004), *N-2-Naphthylurethan* (grün; 609; 0,3), *N-1-Anthrylurethan* (grün; 700; 0,03), *N-2-Anthrylurethan* (rotgelb; 750; 519; 0,02), *N-2-Fluorenylurethan* (grünblau; 627; 0,005), *N-3-Dibenzothienylurethan* (blau; 600; 0,2), *N-2-Anthrylacetamid* (rotgelb; 750, 519; 0,1), *N-2-Fluorenylacetamid* (blau; 595; 0,09), *N-2-(7-Hydroxyfluorenyl)-acetamid* (blau; 615; 0,009), *N-2-(3-Hydroxyfluorenyl)-acetamid* (blau; 600; 0,005), *N-6-Chrysenylacetamid* (grün; 685; 0,2), *N-1-Pyrenylacetamid* (grün; 689; 0,004), *3-Benzolsulfonylaminodibenzothiophen* (purpurrot; 585; 0,25), *N-3-Dibenzofuranylcarbaminat* (blau; 613), *N-2-Dibenzothienylcarbaminat* (grün; 590), *β-Fluoroäthyl-N-1-fluorenylcarbaminat* (purpurrot; 585), *β-Fluoroäthyl-N-2-fluorenylcarbaminat* (blau; 620), *β-Chloroäthyl-N-2-fluorenylcarbaminat* (blau; 620), *β-Fluoroäthyl-N-1-naphthylcarbaminat* (blau; 610), *β,β,β-Trifluoroäthyl-N-1-*

naphthylcarbaminat (blau; 612), *β-Fluoroäthyl-N-2-naphthylcarbaminat* (grün 605), *β-Fluoroäthyl-2-phenylcarbazat* (rot; 545), *β,β,β-Trifluoroäthylcarbanilat* (rot; 545), *Äthyl-3-fluorothiolcarbanilat* (rot; 555), *Äthyl-N-2-fluorenylthiolcarbaminat* (blaugrün; 625), *N-2-Fluorenylfluoracetamid* (blau; 600), *N-2-Fluorenyltrichloracetamid* (blau; 600), *N-2-Fluorenyldifluoracetamid* (blau; 600), *N-2-Fluorenyltrifluoracetamid* (grün; 600), *N-1-Pyrenyltrifluoracetamid* (grün; 690, 515), *N-1-Naphthylacetamid* (grünblau; 615), *N-2-Fluorenylperfluorpropionamid* (grün; 600), *2-Benzoylaminofluoren* (grün; 600), *1-Benzoylaminonaphthalin* (blau; 620), *2-p-Tosylaminobiphenyl* (rot; 550), *2-p-Tosylaminofluoren* (blau; 612), *1-p-Tosylaminoanthracen* (grün; 700), *2-p-Tosylaminoanthracen* (rotgelb; 750, 519), *2-Methansulfonylaminofluoren* (blau; 605), *2-(2′,4′-Dimethylbenzol)-sulfonylaminofluoren* (blau; 615).

[1] Chemist-Analyst **47**, 9—11 (1958). U.S. Dept. Health, Educat. Welfare, Cincinnati, Ohio (USA). K. Machner

Die Bestimmbarkeit des Hydroxylgehaltes in C_{18}-Fettsäuren und deren Estern mittels IR-Spektroskopie wird von H. Bayzer, E. Schauenstein und K. Winsauer[1] untersucht. Aus den IR-Spektren der reinen Mono-, Di-, Tetra- und Hexahydroxystearinsäure ergibt sich bei der Monoverbindung das Extinktionsverhältnis der OH-Bande bei 3130 cm^{-1} zu der benachbarten C-H-Bande bei 2920 cm^{-1} (E_{OH}/E_{CH}) zu 0,443, bei der Di-, Tetra- und Hexaverbindung zu 0,885, 1,033 und 1,19. Eine Bestimmung der Flächenintegrale der betreffenden Banden führt wegen der Überlagerung der Carboxyl-OH-Schwingung in diesem Wellenlängenbereich zu keinen reproduzierbaren Ergebnissen. Nach den oben angeführten Extinktionsquotienten (E_{OH}/E_{CH}) stellen die Verff. eine Eichkurve auf. Auch bei dem untersuchten Monohydroxystearinsäuremethylester war der Extinktionsquotient mit dem der freien Säure fast identisch (0,42 bzw. 0,443). Daraus ergibt sich die Möglichkeit, auch die Zahl der Hydroxylgruppen in C_{18}-Fettsäureestern zu bestimmen. Die Arbeit enthält die IR-Spektren der angegebenen Oxysäuren und des Methylesters von 2—15 μ und ausführliche Angaben zur Herstellung und Reinigung der gemessenen Präparate. Die Messungen wurden mit dem Perkin-Elmer-Doppelstrahlspektrometer, Mod. 21, durchgeführt. Die Spektren wurden von den Festkörpern, die zwischen zwei NaCl-Platten mit der Kofler-Heizplatte vorher geschmolzen wurden, aufgenommen.

[1] Mh. Chem. **89**, 15—22 (1958). Univ. Graz (Österreich). H. Specker

Zum Nachweis von 5-Ketoaldonsäuren auf Papierchromatogrammen empfehlen A. Bevenue und K. T. Williams[1] 0,5 n Salzsäure als Farbreagens. Beim Erhitzen erhält man braune Flecken. — *Ausführung.* 10—20 μl von 5—10%igen Lösungen der freien 5-Ketoaldonsäuren oder ihrer Salze werden auf Filterpapier (Whatman Nr. 1) aufgetragen und unter Verwendung von n-Butanol-Propionsäure-Wasser (10:5:7) oder Äthylacetat-Pyridin-Wasser (8:2:1) als beweglicher Phase über eine Laufzeit von 16 Std entwickelt. Die lufttrockenen Chromatogramme werden mit 0,5 n Salzsäure besprüht und anschließend in einem Ventilatortrockenschrank 10 min bei 85°C erhitzt. Man erhält braune Flecken. Die Farbreaktion ist spezifisch für 5-Ketoaldonsäuren (z. B. *5-Keto-D-Galaktonsäure, 5-Keto-D-Gluconsäure, 5-Keto-D-Mannonsäure* und *5-Keto-L-Rhamnonsäure*).

[1] Arch. Biochem. Biophysics **71**, 477—478 (1957). Dep. Agric., Albany, Calif. (USA). K. Machner

Über die papierchromatographische Trennung und Identifizierung von Isothiocyanaten berichten S. Fişel, F. Modreanu und A. Carpov[1]. Die Untersuchungen beziehen sich auf folgende Verbindungen: *(I) β-Naphthyl-, (II) p-Tolyl-,*

(III) α-Napthyl-, (IV) m-Tolyl-, (V) o-Tolyl-, (VI) Allyl- und (VII) Phenyl-isothiocyanat. Die Verbindungen werden zunächst in die stark gefärbten Thiosemicarbazide übergeführt, indem man je 1 ml der etwa 0,5%igen alkoholischen Lösungen mit je 2 ml 0,5%iger alkoholischer Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin 10—15 min am Rückflußkühler erhitzt. Die Chromatographie erfolgt bei 21 ± 0,5°C unter Verwendung des Lösungsmittelgemisches Äthanol-Pyridin-Wasser (4 : 0,5 : 5,5 Vol/Vol). Dabei werden 3 Arbeitsweisen vergleichend geprüft, nämlich (A) die übliche aufsteigende eindimensionale Chromatographie auf Papierstreifen (Whatman Nr.4), (B) das Verfahren von W. MATTHIAS[2] ebenfalls auf dem Papier Whatman Nr.4 und (C) die Ringchromatographie[3] auf Whatman-Papier Nr.1. In allen Fällen ergeben sich Trennungen aller 7 Thiosemicarbazide, wenn die Lösungsmittelfront 250 mm (A), 220 mm (B), 110 mm (C) durchlaufen hat. Die kleinsten nachweisbaren Mengen der Isothiocyanate sind bei (A) und (B) 4—5 μg, bei (C) 20 μg. Folgende R_f-Werte werden für I, II, III, IV, V, VI, VII angegeben: Bei Verfahren (A): 0,80, 0,84, 0,86, 0,88, 0,90, 0,93, 0,96; bei Verfahren (B): 0,66, 0,73, 0,76, 0,79, 0,81, 0,84, 0,87; bei Verfahren (C): 0,79, 0,81, 0,83, 0,86, 0,87, 0,89, 0,93.

[1] Stud. Cercet. ştiinţ. (Jaşi), Chim. **7**, 19—23 (1956) [Rumänisch] (Mit russ. u. franz. Zus.fass.). — [2] Der Züchter **24**, 313 (1954); vgl. diese Z. **150**, 209 (1956). — [3] SAIFER, A., u. I. ORESKES: Analyt. Chemistry **25**, 1539 (1953); vgl. diese Z. **148**, 128 (1955/56). H. KURTENACKER

Eine Schnellmethode für die Rundfilter-Papierchromatographie reduzierender Zucker haben H. VENNER und W. HERB[1] ausgearbeitet. — *Verfahren.* Man arbeitet nach der bekannten Dochtmethode auf Schl. & Sch.-Rundfiltern Nr.2043b in Uhrgläsern oder Petri-Schalen von 12 cm ∅, falls erforderlich von 26 cm ∅), die mit einem Uhrglas oder einer Schale von gleichem Durchmesser überdeckt werden. Die auf einem Kreis von 0,8 –1 cm ∅ auf die in Segmente eingeteilte Papierscheibe aufgetragenen Proben sollen 30—100 μg jeder Komponente enthalten. Als Fließmittel dienen *1.* Butanol-Äthanol-Ammoniak-Wasser (40 : 10 : 1 : 19) oder *2.* Butanol-Aceton-Ammoniak-Wasser (40 : 50 : 3 : 15). Nach etwa 1-stündiger Entwicklung besprüht man sektorenweise a) mit frisch bereiteter Anilinhydrogenphthalatlösung nach S. M. PARTRIDGE[2], b) mit 0,25%iger äthanolischer p-Nitrophenylhydrazinlösung, erhitzt 20 min lang auf 100°C, wobei sich die Zucker gelb färben, wäscht das überschüssige Reagens mit Methanol und Äthanol aus, taucht das Chromatogramm einige Sekunden in 0,5n äthanolische Natronlauge, wäscht auch das überschüssige Alkali mit Methanol und Äthanol aus und trocknet das Chromatogramm an der Luft. Es treten folgende Färbungen auf (Zahl = R_f-Wert für Fließmittel *2*: *Lactose* 0,23, a) graubraun; *Maltose* 0,26, a) graubraun; *Galaktose* 0,38, a) rotbraun; *Glucose* 0,42, a) rotbraun; *Fructose* 0,43, a) graubraun; *Glucosamin* 0,445, a) rotbraun; 2-*Desoxytetrose* 0,45, a) gelbbraun (blaß) b) bräunlichgelb; *Sorbose* 0,45, a) graubraun; *Mannose* 0,46, a) rotbraun; *Arabinose* 0,47, a) violettbraun; *Xylose* 0,50, a) violettbraun; *Ribose* 0,53, a) violettbraun; *Lyxose* 0,54, a) violettbraun; *Rhamnose* 0,60, a) violettbraun; 2-*Desoxyribose* 0,62, a) gelbbraun (blaß) b) ziegelrot, dann citronengelb. Taucht man die Chromatogramme kurz in eine 1%ige methanolische Lösung von Phenylhydrazin, trocknet warm und besprüht mit einer frisch bereiteten Lösung von 10 mg Tetrazoniumbetain aus 4,4′-Diamino-stilbendisulfosäure(2,2′) in 0,6 ml eiskalter 1n Natronlauge, mit 10 ml kaltem Wasser verdünnt, so bilden die Kohlenhydrate purpurne, in Rot umschlagende Flecken.

[1] Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **308**, 30—35 (1957). Inst. Mikrobiol. exp. Therapie, Akad. Wiss., Jena. — [2] Nature (London) **164**, 443 (1949). K. SÖLLNER

Die papierchromatographischen R_f-Werte polarer Benzolabkömmlinge werden, wie D. G. O'Sullivan und P. W. Sadler[1] am Beispiel *substituierter Aniline* zeigen, durch die vom Substituenten je nach dessen Art und Lage in verschiedenem Umfange hervorgerufenen Elektronenverschiebungen (σ-Werte nach Hammet) gesetzmäßig in der Weise beeinflußt, daß — bei polarer stationärer Phase — die R_f-Werte mit steigendem σ ein Maximum durchlaufen. Daneben kann die Substitution zur Aufhebung intermolekularer Wechselwirkungen der Molekeln untereinander und mit der polaren stationären Phase und damit zu erhöhter chromatographischer Wanderungsgeschwindigkeit führen. Dies zeigt sich beim *Indigo* und seinen Halogenderivaten.

[1] Analyst **82**, 835—837 (1957). Courtauld Inst. Biochem., Middlesex Hosp., London (England). H. Hartkamp

Über mikrochemische Tensionsmessungen von Phenol berichten E. Schulek, E. Pungor und J. Trompler[1] im Rahmen ihrer Untersuchungsreihe „*neue Wege in der Gasanalyse*[2]". Mittels einer Modifikation der bereits beschriebenen Apparatur wird der Dampfdruck von reinem Phenol und der des Phenols über Phenol-Wassergemischen zwischen 50 und 70° C bestimmt. Das Grundprinzip der Methode besteht darin, die Zusammensetzung der Dampfphase chemisch-analytisch zu bestimmen. Der Phenolgehalt der Luft-Dampf-Phase wurde maßanalytisch durch Bromierung nach Koppeschaar bestimmt. Das Phenol im Dampfraum wurde mit 0,1 n Natronlauge absorbiert und im Buchböckschen Bromierungskolben bromiert. Die Titration erfolgte mit 0,01 n Maßlösungen. Vergleiche mit den auf physikalischem Wege erhaltenen Tensionswerten von Reinphenol zeigen starke Abweichungen, die durch teilweise Assoziation des Phenols in der Dampfphase gedeutet werden können. Die Abweichungen vom Raoultschen Gesetz im System Phenol-Wasser, sind ähnlich zu erklären wie die entsprechenden Abweichungen in den Systemen Methylalkohol-Wasser und Äthylalkohol-Wasser[2].

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 52—59. Univ. Budapest, (Ungarn). [2] Schulek, E., E. Pungor u. J. Trompler: Mikrochim. Acta (Wien); **1956**, 1005; **1957**, 85; vgl. diese Z. **154**, 39 (1957); **158**, 362 (1957). H. Zimmer

Die Trennung von 4 Phenolen und 6 aliphatischen Alkoholen (C_5 bis C_9) an stark sauren Kationenaustauschern (Dowex 50-X4, Dowex 50-X8, Dowex 1-X4, Dowex 1-X8) mit Hilfe von Essigsäure beschreiben J. Sherma und W. Rieman III[1], wobei bezüglich der Probenvorbereitung und der Probenaufgabe auf frühere Arbeiten[2] verwiesen wird. 0,2 mMol Probe werden in 1 ml mindestens 50%iger Essigsäure gelöst. Bei der Elution wandert die Front etwa 0,4—0,5 cm/min. Fraktionen von etwa 6 ml werden automatisch aufgefangen. Die Fraktionen werden zum Analysieren mit 5 ml einer 0,02 m Lösung von Natriumdichromat in konz. Schwefelsäure, verdünnt mit 25 ml Wasser, gemischt und das entstandene Chrom(III) spektrophotometrisch bestimmt. Zur Deutung der Versuchsergebnisse dient die Gleichung[3] $U^* = CV + V$, wobei U^* das Elutionsvolumen vom Aufgeben der Probe bis zur Bandenspitze, C das Verteilungsverhältnis der Phenole und Alkohole zwischen Ionenaustauscher und Lösung und V das freie Zwischenvolumen der Säule bedeuten. Die Verteilungsverhältnisse C werden für die obengenannten Austauschertypen für 1—6 m Essigsäure ermittelt und log C als Funktion der Essigsäuremolarität aufgetragen. — *Ergebnisse. 1. tert.-Amyl-* und *n-Amylalkohol* werden an Dowex 50 mehr als an Dowex 1 adsorbiert, für *n-Octyl-* und *n-Nonylalkohol* gilt das Umgekehrte. Eine Erklärung ergibt sich unter Berücksichtigung der C-Zahl der Alkohole und des Austauschers je funktionelle Gruppe. Dowex 1 besitzt mehr

C-Atome je funktionelle Gruppe und ist deshalb besser für die Adsorption höherer Alkohole geeignet. *2.* Die sich im Diagramm (log C als Funktion der Essigsäuremolarität) ergebenden Kurven sind nur begrenzt linear. Für *Phenole* ergibt sich für eine Molarität der Säure < 1 ein linearer Verlauf, der durch die merkliche Dissoziation in diesem Bereich erklärt wird. *3.* Mit Dowex 50-X8 (200—400 mesh, H^+-Form, Säulendimensionen 51,6 cm × 2,28 cm², Fließgeschwindigkeit 0,45 cm/min) werden *Brenzcatechin* und *Phenol* (mit 1,0 m Essigsäure) und anschließend *o-Kresol* und *o-Nitrophenol* mit 2,0 m Essigsäure getrennt. Die gemessenen Elutionsvolumina (149, 213, 298 und 412 ml) weichen nur wenig von den berechneten (148, 201, 288 und 395 ml) ab. *4.* Mit dem gleichen Austauscher (Säulendimensionen 39,0 cm × 2,28 cm²) gelingt eine Trennung folgender Alkohole: *tert.-Amyl-, n-Amyl-, n-Hexyl-, n-Heptyl-, n-Octyl- und n-Nonylalkohol*, wobei bis zur Bandenspitze des *n-Hexylalkohols* mit 1 m, dann mit 2 m Essigsäure und von der Bandenspitze des *n-Heptylalkohols* an mit 3 m Säure eluiert wird. Die gemessenen Elutionsvolumina U* (95, 153, 240, 357, 507 und 669 ml) stimmen gut mit den berechneten überein (94, 159, 233, 361, 536 und 648 ml).

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 214—220 (1958). Rutgers Univ. New Brunswick, N. J. (USA). — [2] Sargent, R., u. W. Rieman III: J. physic. Chem. **61**, 354 (1957). — [3] Beukenkamp, J., W. Rieman III u. S. Lindenbaum: Analyt. Chemistry **26**, 505 (1954); vgl. diese Z. **146**, 366 (1955). D. Jentzsch

Zur colorimetrischen Bestimmung von Anisol auf Grund der bekannten Farbreaktion aromatischer Verbindungen mit Formaldehyd bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure hat M. R. F. Ashworth[1] vorbereitende Untersuchungen angestellt. Verschiedene Anisolkonzentrationen (bis zu etwa 0,05%) sind in einem Reaktionsmedium aus Eisessig mit 10 Vol-% konz. Schwefelsäure mit wechselnden Formaldehydmengen in einem Gesamtvolumen von 5 ml bei 50° C zur Reaktion gebracht worden. Nach etwa 60 min wird maximale Farbentwicklung erreicht. Man mißt bei 490 mμ. Die anzuwendende optimale Formaldehydmenge ist der Anisolkonzentration proportional. Das günstigste Verhältnis beträgt Formaldehyd : Anisol = 2:1. Der Wassergehalt des Reaktionsmediums wirkt abschwächend auf die Farbentwicklung. Benzol in einer Menge von 0,2 ml in 5 ml Reaktionsvolumen gibt nur eine zu vernachlässigende Färbung. Die Farbreaktion kann daher zur *quantitativen Bestimmung von* (bis zu etwa 2 Gew.-%) *Anisol in Benzol* herangezogen werden. Die Eichkurven folgen jedoch nicht dem Beerschen Gesetz.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 330—333 (1958). Univ. Saarbrücken. K. Machner

Zur Analyse von Hydrazoverbindungen ist ein Bindschedlers Grün besonders gut geeignet, das H. J. Shine, R. L. Snell und J. C. Trisler[1] nach einer modifizierten Methode von H. Wieland[2] darstellen. Der Farbstoff dient gleichzeitig als Oxydationsmittel und Indicator[3]. Titrationen mit Titan(III)-chloridlösungen können nunmehr ohne Schwierigkeiten durchgeführt werden, da eine einwandfreie Endpunktsbestimmung (Farbumschlag Grün bzw. Rot → Farblos) ohne die sonst häufig beobachteten braunen oder gelben Verfärbungen möglich ist. — *Darstellung von Bindschedlers Grün.* Man folgt der von H. Wieland[2] angegebenen Methode, verwendet jedoch 0,085 Mol (16 g) p-Nitrosodimethylanilinhydrochlorid und je 0,084 Mol (10,2 bzw. 14,4 g) Dimethylanilin und Natriumdichromatdihydrat. Der abfiltrierte Farbstoff wird in einem sauberen Becher erst 2mal mit absolutem Äthylalkohol, danach mit Äther, oder nacheinander mit salzsaurer Dichromatlösung (man löst 5 g des Reagenses in 50 ml Wasser und versetzt die Lösung mit 5 ml konz. Salzsäure), 2mal mit Äthylalkohol und dann mit Äther sorgfältig gewaschen und

bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet. Man erhält etwa 20 g Farbstoff (ungefähr 50% der theoretischen Ausbeute), der unter Vakuum aufbewahrt mehrere Monate haltbar ist. — Zur Darstellung der roten Form von BINDSCHEDLERS Grün wird eine konzentrierte Lösung des grünen Farbstoffs unter ständigem Rühren langsam mit einer konz. Lösung von geschmolzenem Zinkchlorid in Wasser versetzt. Der rote Farbstoff wird abfiltriert und nacheinander mit Zinkchloridlösung, Wasser, Äthylalkohol und Äther gewaschen. — Die Struktur beider Verbindungen wird im Original diskutiert.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 383—384 (1958). Technol. College, Lubbock, Tex. (USA). — [2] Ber. dtsch. chem. Ges. **48**, 1078 (1915). — [3] DEWAR, M. J. S.: J. chem. Soc. (London) **1946**, 777. K. MACHNER

Mischungen aus Benzoesäure und Hippursäure können nach H. P. RIEDER[1] UV-spektralphotometrisch bestimmt werden. Grundlage des Verfahrens ist die Messung der Extinktion der Mischung bei zwei verschiedenen Wellenlängen und die bekannte Berechnung eines Zweikomponentensystemes nach KORTÜM[2]. Die Extinktionen werden bei 220 und 246 mμ gemessen. Für eine orientierende Aussage sind in einer Abbildung die Quotienten der Extinktionen bei den Wellenlängen 220/246 mμ von Na-Hippurat und Na-Benzoat und deren Mischungen in Molaritäten und Gewichtsprozenten aufgetragen. Bestimmt werden in allen Fällen aus praktischen Gründen (biologische Probleme) die Natriumsalze; die Absorptionsspektren der freien Säuren sind mit denen der Salze identisch. Die Standardabweichung synthetischer Mischungen (bis jeweils 80% des einen Partners) beträgt 5 μg-%. Die Arbeit enthält ferner die Absorptionsspektren der Natriumsalze beider Säuren von 200—300 mμ.

[1] Clin. chim. Acta (Amsterdam) **2**, 497—501 (1957). Univ. Basel (Schweiz). — [2] KORTÜM, G.: Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer-Verlag 1955. H. SPECKER

Das polarographische Verhalten von heterocyclischen Oxoverbindungen untersuchen V. PREININGER, H. POTĚŠILOVÁ und F. ŠANTAVÝ[1]. Von der Pyrrolreihe zeigt das *N-Methyl-2-formylpyrrol* in Britton-Robinsonpufferlösung oberhalb p_H 2,65 2 Stufen, deren erste mit steigendem p_H-Wert sinkt und bei p_H 8,5 verschwindet. Das Halbstufenpotential verschiebt sich mit steigendem p_H-Wert ins Negative. Die *5-Formyl-2-Pyrrol-carbonsäure* und ihre Ester zeigen dagegen in neutralem Medium 2 gut ausgeprägte Stufen, deren Gesamthöhe sich bei p_H-Änderungen nicht verändert. — In der Pyridinreihe werden *Formylpyridine* untersucht und die Form der Kurven diskutiert. Man findet beim *4-Formylpyridin* im alkalischen Medium nur eine Stufe, wenn Alkohol vorhanden ist. Äthanol verschiebt außerdem das Halbstufenpotential. Die Reduktion von *2,6-Diformylpyridin* erfolgt in einer Stufe, deren Höhe mit steigendem p_H-Wert sinkt. — In der Chinolinreihe erfolgt die Reduktion von *Formylchinolinen* in Stufen, deren Höhe sich mit dem p_H-Wert durch Hydratation ändert. Das Potential ist um etwa 200 mV positiver als in der Pyridinreihe. — Im ganzen sinkt die Leichtigkeit der Reduktion in der Reihe Formylpyridin < Formylchinolin < Formylpyrrol. — Bei p_H 0 werden in 50%ig alkoholischer Lösung in Britton-Robinsonpufferlösung folgende *Halbstufenpotentiale* in Volt gefunden (gemessen gegen die gesätt. Kalomelelektrode): *N-Methyl-2-formylpyrrol (—1,15); 5-Formylpyrrol-2-carbonsäure (—0,83); 5-Formylpyrrol-2-carbonsäure-äthylester (—0,83); 3-Formyl-pyridin (0,49); 2-Formylpyridin (—0,30); 6-Methyl-2-formylpyridin (—0,30); 2,6-Diformylpyridin (—0,30); 4-Formylpyridin (—0,25); 2-Formylchinolin (—0,13, erste Stufe; —0,76, 2. Stufe); 4-Formylchinolin (—0,14, erste Stufe; —0,76, 2. Stufe).*

[1] Chem. Listy **52**, 25—30 (1958) [Tschechisch]. Univ. Olomouc [Olmütz] (ČSR). H. FREYTAG

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Maßanalytische Bestimmung der Kohlensäure im Wein. Nach J. SCHNEYDER und F. EPP[1] kann man die Kohlensäure im Wein maßanalytisch bestimmen, indem man 20 ml Wein schnell in die $1^1/_2$—2fache Menge wasserstoffperoxydhaltiger Barytlauge (siehe unten) einfließen läßt. Man kocht kurz auf, kühlt unmittelbar darauf rasch auf Zimmertemperatur ab, um störendes Absorbieren der Luftkohlensäure zu vermeiden. Der durch Filtrieren oder besser Zentrifugieren abgetrennte Niederschlag wird zweimal mit etwa 20 ml Wasser gewaschen und in Wasser aufgenommen. Dann gibt man 4 Tropfen Indicator (0,025 g Thymolblau in 20 ml Alkohol gelöst) zu, neutralisiert mit 0,2 n Salzsäure vorsichtig auf reine Gelbfärbung und legt hierauf 0,2 n Salzsäure bis zur deutlichen Rotfärbung vor. Durch Aufkochen wird die Kohlensäure vertrieben. Nach dem Abkühlen wird mit 0,2 n Kalilauge bis zur beginnenden Blaufärbung zurücktitriert. Die Milliliter 0,2 n Salzsäure — Milliliter 0,2 n Kalilauge mal 0,22 ergeben Gramme Kohlensäure im Liter Wein. — *Peroxydhaltige Barytlauge.* Man löst 32 g $Ba(OH)_2 \cdot 8\,H_2O$ unter Aufkochen in 1 l Wasser, füllt nach dem Absetzen die klare Lösung in eine mit Gummistopfen gut verschließbare Flasche und setzt 2 ml 30%iges Wasserstoffperoxyd zu.

[1] Mitt. Klosterneuburg, Serie A, Rebe und Wein, V, 39—42 (1955). Landwirtsch.-Chem. Bundesvers.-anst. Wien u. Landes-Wein- u. Obstbauschule Krems (Österreich). B. ROSSMANN

Zur Sulfatbestimmung im Wein benutzt J. SCHNEYDER[1] die komplexometrische Titration. — *Ausführung.* Zu 25 ml Wein werden in einem Zentrifugengläschen 2—3 ml Äthanol gegeben, so daß ein Gehalt von 20 Vol-% entsteht. Dann setzt man 0,6 ml Salpetersäure (D 1,40) und 1 ml Fällungsreagens [25 g Bleinitrat gelöst in 100 ml Wasser + 1,5 ml Salpetersäure, (D 1,40)] zu. Nach Durchmischen und Absetzen des Niederschlages wird zentrifugiert, die Lösung abgegossen und der Niederschlag zweimal mit je 25 ml frisch bereiteter Waschflüssigkeit [gleiche Teile Salpetersäure (1:20) und 96%iges Äthanol] gewaschen und zentrifugiert. Der Niederschlag wird mit 50 ml Wasser in einen Titrierkolben gespült, in dem bereits 5 ml 0,1 m ÄDTA-Lösung vorgelegt sind. Nach Zugabe von 2 ml Pufferlösung (54 g Ammoniumchlorid und 350 ml 25%iges Ammoniak im Liter) und einer Spatelspitze Indicator (Eriochromschwarz T+NaCl, 1:500) wird mit 0,1 m Zinkchloridlösung (13,7 g Zinkchlorid + einige Tropfen Salzsäure zu 1 l gelöst und gegen die Maßlösung eingestellt) titriert. Der Indicatorumschlag von Blau auf Weinrot ist sehr scharf zu erkennen. Berechnung: (5,00 — ml 0,1 m $ZnCl_2$-Lösung) $\times$ 0,697 = Gramme K_2SO_4 in 1 l Wein.

[1] Mitt. Klosterneuburg, Serie A, Rebe und Wein, VI, Nr. 4, 3 Seiten (1956). Ldw.-Chem. Bundesvers.-anst. Wien (Österreich). B. ROSSMANN

Zur maßanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure in der Weinasche empfiehlt J. SCHNEYDER[1] das etwas abgeänderte Verfahren von E. RANCKE-MADSEN und T. KJAERGÅRD[2]. Störende Kationen, besonders Eisen und Aluminium, werden durch Kationenaustauscher entfernt. — *Ausführung.* Die Asche von 25 ml Wein wird in 0,5 ml 2 n Salzsäure und etwas Wasser gelöst. Dann setzt man in einem Becherglas 0,15 g Kationenaustauscher (H-Form, Amberlite IR 120, Dowex 50 o. ä., Mengenangabe bezieht sich auf Trockensubstanz, daher Feuchtigkeit berücksichtigen) zu, kocht kurz auf, filtriert und wäscht zweimal mit Wasser nach. Nach Zusatz von 2 Tropfen Mischindicator (0,04 g Methylorange gelöst in 20 ml Wasser + 0,20 g Bromkresolgrün und 0,04 g Methylrot gelöst in 80 ml Äthanol) neutrali-

siert man zuerst mit etwa 0,5 n und schließlich mit 0,1 n Kalilauge bis zum Auftreten reiner Graufärbung (p_H 4,5). Nun setzt man für je etwa 0,2 g P_2O_5 im Liter Wein 1 Tropfen (in der Regel also 2 Tropfen) Cer(III)-chloridlösung (10 g $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ zu 12,5 ml in Wasser gelöst) zu und titriert die dadurch freigewordenen Wasserstoffionen mit 0,1 n KOH-Lösung bis zur Graufärbung. Ein weiterer Tropfen Cerchloridlösung darf keinen Farbumschlag nach Orangerot bewirken. Ist dies doch der Fall, so war kein Cerüberschuß vorhanden und man muß durch Weitertitrieren den richtigen Endpunkt ermitteln.

[1] Mitt. Klosterneuburg, Serie A, Rebe und Wein, **VI**, 3—7 (1956). Landw.-Chem. Bundesvers.-anst. Wien (Österreich). — [2] Acta chem. scand. **7**, 735 (1953); vgl. diese Z. **143**, 55 (1954). B. Rossmann

Zur Bestimmung der „wahren Aschenalkalität" nach K. Farnsteiner[1] überführt J. Schneyder[2] die vorhandene Phosphorsäure mit Cer(III)-salz[3] in das tertiäre Salz ($CePO_4$). — *Ausführung.* Die Asche von 25 ml Wein oder Fruchtsaft wird mit 10 ml 0,1 n Salzsäure gelöst; die Lösung wird zur Vertreibung der Kohlensäure kurz aufgekocht. Nach dem Abkühlen setzt man 1 Tropfen Mischindicator und 2 Tropfen Cer(III)-chloridlösung zu[3] und titriert mit 0,1 n KOH bis zum Indicatorumschlag (Grauton). Zur Kontrolle, ob der Cerchloridzusatz ausreichend ist, wird ein weiterer Tropfen zugesetzt und bei einem Farbenumschlag nach Orangerot durch Weitertitrieren der richtige Endpunkt ermittelt. Die Differenz Säure — Lauge × 4 entspricht der „wahren Aschenalkalität" und erfaßt im wesentlichen die Summe der Oxyde, Carbonate und Silicate.

[1] Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **13**, 305 (1907); vgl. diese Z. **48**, 321 (1909). — [2] Mitt. Klosterneuburg, Serie A, Rebe und Wein, **VII**, 26—30 (1957). Landw.-Chem. Bundesvers.-anst. Wien (Österreich). — [3] Siehe Schneyder, J.: Mitt. Klosterneuburg, Serie A, Rebe und Wein, **VI**, 3 (1956); vgl. das vorstehende Ref.) B. Rossmann

Bestimmung der Peroxydzahl. A. Seher[1] hat den Einfluß verschiedener Faktoren (Höhe der Einwaage, Reaktionstemperatur, Umsetzungsdauer sowie Nebenreaktionen durch Luftsauerstoff, durch die verwendeten Reagentien und durch Bestandteile des Untersuchungsmaterials) auf die Höhe der Peroxydzahl nach D. B. Sully[2] systematisch untersucht. Bei der experimentellen Durchführung der Versuche und dem Aufbau der Apparatur sind die früher gemachten Angaben[3] sorgfältig eingehalten worden. Die Ergebnisse dieser Versuche zeigen, daß bei der jodometrischen Bestimmung der Peroxydzahl nach Sully[2] in der modifizierten Ausführungsform der DGF-Einheitsmethoden[4] alle störenden äußeren Einflüsse mit Sicherheit ausgeschaltet werden können. Die nach dieser Methode ermittelten Peroxydzahlen von reinen organischen Peroxy- und Hydroperoxyverbindungen sind objektive Werte, die mit den theoretisch errechneten gut übereinstimmen. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse ist größer als bei anderen Methoden. Nebenreaktionen beeinflussen das Resultat der Bestimmung nur unwesentlich. Daher werden bei der Untersuchung von Fetten Werte gefunden, die den tatsächlichen Peroxydgehalten sehr nahe kommen.

[1] Fette u. Seifen **60**, 264—267 (1958). Dtsch. Inst. Fettforsch., Münster (Westfalen). — [2] Analyst **79**, 86 (1954); vgl. diese Z. **144**, 433 (1955). — [3] Seher, A.: Fette u. Seifen **59**, 535 (1957). — [4] C-VI 6a (57). K. Machner

Über die Anwendung der quantitativen Papierchromatographie auf dem Fettgebiet berichtet H. P. Kaufmann[1]. Zur Erkennung der farblosen Fettsäuren und Glyceride werden chemische Methoden wie Überführen in Metall-

seifen, Kontrastfärbungen [z. B. mit Kupferacetat-Kaliumhexacyanoferrat(II)], Erzeugung schäumender Seifen, Anfärbung mit organischen Farbstoffen und bei ungesättigten Säuren Reaktion mit Osmiumtetroxyd, Kaliumpermanganat, Kobalt- und Quecksilberacetat, Halogenen und Maleinsäureanhydrid sowie physikalische Methoden, die auf die Durchlässigkeit des Lichts gegründet sind (Kopier-, Lichtpaus- oder Photoprintverfahren), benutzt. Bei der quantitativen Bestimmung unterscheidet der Verf. direkte und indirekte Methoden. Zu den ersten gehören die Planimetrie, Retentiometrie, Radiometrie, Fluorescenzmessung und Photometrie, diese sowohl direkt als auch nach Erzeugung farbiger Verbindungen. Bei den indirekten Methoden werden die Fettsäuren nach dem Herauslösen aus dem Papier oder nach dessen Zerstörung bestimmt. — Papierchromatisch nicht zu trennen sind folgende Fettsäurepaare: Palmitinsäure/Ölsäure, Myristinsäure/Linolsäure, Laurinsäure/Linolensäure.

[1] Mitt.-Blatt GDCh-Fachgr. Lebensmittelchemie u. gerichtl. Chemie **11**, 72—74 (1957). MARGOT ZIMMERMANN

Zur quantitativen, papierchromatographischen Bestimmung ungesättigter Fettsäuren überführt G. SCHMIDT[1] die durch Umesterung der Glycerinester mit Methanol oder durch Umsatz der freien Säuren mit Diazomethan erhaltenen Methylester (1 Gew.-Teil) durch 2stündiges Kochen mit überschüssigem Quecksilber(II)-acetat (5 Gew.-Teilen) in absolutem Methanol (10 Vol.-Teilen) (Rückfluß) in die Quecksilber(II)-acetataddukte, die nach Filtration von überschüssigem Quecksilber(II)-acetat und Abdestillieren des Methanols mit etwa 50 Vol.-Teilen Petroläther aufgenommen und auf das Papier aufgetragen werden. Verf. arbeitet im aufsteigenden Verfahren mit einem Laufmittel aus 70%igem Methanol-Eisessig (30:20) auf Machery & Nagel-Papier Nr. 214, das zuvor mit Tetralin imprägniert worden ist. Die bei 80° C getrockneten Chromatogramme werden durch Entwickeln in HCl-Atmosphäre (6 Std) und H_2S-Atmosphäre (12 Std) entwickelt, wobei das in den Flecken enthaltene Quecksilber in schwarzes Quecksilbersulfid übergeht. Die R_f-Werte sind: Ölsäure 0,19; Palmitoleinsäure 0,32; Linolsäure 0,68; Linolensäure 0,95. Bei höheren ungesättigten Fettsäuren sind Laufmittel mit weniger Eisessig zu verwenden. — Die Quecksilbersulfidflecken werden mit einem Schwärzungsmesser photometriert und die Photometerkurven planimetriert. Die prozentuale Verteilung ergibt sich dann aus den relativen Flächengrößen ($F/\Sigma F$), wobei zu beachten ist, daß bei den Flecken von mehrfach ungesättigten Säuren die Flächengröße durch die Anzahl der Doppelbindungen zu teilen ist.

[1] Naturwissenschaften **45**, 41 (1958). Univ. Würzburg. H. HARTKAMP

Über die Bestimmung von Palmsamenfetten in Kakaobutter machen W. WACHS und P. PETSCHA[1] eine vorläufige Mitteilung. Sie empfehlen den *Nachweis von Laurinsäure* mit Hilfe der Umkehrverteilungschromatographie zum Nachweis solcher Zusätze, da Palmsamenfette 46—48% und Kakaobutter nur Spuren Laurinsäure enthalten. Bei Milchfetten schwankt der Gehalt zwischen 2 und 4%. — Nach Verseifung der Schokoladenproben, Abtrennung des Unverseifbaren und Hydrierung der Fettsäure wird das Gemisch gesättigter Fettsäuren auf eine Säule aufgetragen, die mit Dichlordimethylsilan hydrophobiertes Kieselgel als stationäre Phase enthält und mit einem hydrophoben Lösungsmittel (Paraffinum liquidum) getränkt ist. Als mobile Phase wird ein hydrophiles Lösungsmittelgemisch verwendet. Am besten hat sich ein Aceton-Wassergemisch bewährt, dessen Wassergehalt je nach der zu eluierenden Fettsäure variiert wird. Die einzelnen Säuren werden nach der Elution titriert. Bei nur kleinen Zusätzen an Palmsamenfetten verwendet man zur Bestimmung 60 mg Substanz/5 ml Lösungsmittel. Die Erfassungsgrenze liegt bei 1%. Bei

Zusätzen von 5—1% Palmsamenfett zu Kakaobutter bleibt der relative Fehler der Laurinsäurebestimmung mit etwa 8% konstant, um dann über 20% anzusteigen. Der so gefundene Palmsamenfettgehalt ist im allgemeinen größer als der nach Grossfeld bestimmte, da nach Grossfeld nur die Säuren bis C_{10} erfaßt werden.

[1] Mitt. Blatt GDCh-Fachgr. Lebensmittelchemie u. gerichtl. Chemie **12**, 13—14 (1958). T. U. Berlin-Charlottenburg. Margot Zimmermann

Zur quantitativen Kupfer- und Eisenbestimmung in Stärkesirup benutzen H. W. Ardelt und P. H. Opel[1] nach voraufgegangener Zerstörung der organischen Substanz mit Schwefelsäure-Perhydrol die polarographische Methode, die bei Verwendung der unten angegebenen Grundlösung die gleichzeitige Bestimmung von Kupfer und Eisen ermöglicht. Die Halbstufenpotentiale von Kupfer und Eisen liegen in der Grundlösung bei — 0,53 bzw. — 0,90 ± 0,01 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode. — *Ausführung.* 10—15 g Stärkesirup werden in ein kleines Becherglas eingewogen und mit 50 ml Perhydrol in einen 100 ml-Tropftrichter übergeführt. Diese Lösung wird tropfenweise (1 Tropfen/sec) 10 ml siedender konz. Schwefelsäure zugesetzt, die sich in einem schräg befestigten 100 ml-Kjeldahlkolben befinden. Es wird soviel Flüssigkeit zugetropft wie verdampft ist. Anschließend spült man mit 4—6 ml Perhydrol in kleinen Anteilen nach, raucht die Schwefelsäure weitgehend ab und gibt bei Dunkelfärbung nochmals Perhydrol zu. Der Rückstand wird nach Zusatz von 10—15 ml Wasser 2—3 min aufgekocht und in einen 50 ml-Meßkolben übergeführt. Nach Zugabe von 2 Tropfen Bromphenolblaulösung neutralisiert man mit 10 n Natronlauge und setzt 0,5 ml 10 n Natronlauge, 12,5 ml 0,2 m ÄDTA-Lösung, 1,25 ml 2 m Triäthanolamin-, 1,25 ml 2 m Äthylendiaminlösung und soviel m Natriumsulfatlösung zu, daß die im Kolben befindliche Lösung nach Auffüllen mit Wasser bis zur Marke 0,3 m an Natriumsulfat ist. 10 ml werden dann in die polarographische Zelle gefüllt und nach Entlüften mit Stickstoff wird polarographiert. Die verwendete Eichlösung enthält 2,5 mg Cu^{++} und 10 mg Fe^{+++} in 100 ml Grundlösung. Die Bestimmungsfehler betragen etwa ± 4%. Man kann noch je 0,5 µg/ml Kupfer und Eisen quantitativ bestimmen.

[1] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **107**, 232—236 (1958). Inst. f. Ernährungsforsch., Potsdam-Rehbrücke. B. Rossmann

Zuckerbestimmung. In *Melasselösungen* findet man nach der Methode von M. Somogyi[1] um etwa 1,5% zu wenig reduzierende Zucker und (nach der Inversion mit Salzsäure) um etwa 4,5% zu wenig Rohrzucker, weil diese Anteile infolge von Komplexbildung mit Calcium, Eisen und anderen Verunreinigungen der Melasse bei der Zuckerbestimmung nicht mitreagieren. Nach J. P. Shukla, S. C. Jolly und K. A. Prabhu[2] erfaßt man auch diese Zuckeranteile, wenn man zuvor in der auf etwa 5° Brix verdünnten Melasse die Zucker-Metall-Komplexe durch Zusatz von Dinatriumäthylendiamintetraacetat spaltet.

[1] J. biol. Chemistry **160**, 61 (1945); vgl. diese Z. **135**, 386 (1952). — [2] Naturwissenschaften **45**, 84—85 (1958). Nat. Sugar Inst., Kanpur (Indien). F. Neumann

Über den Einfluß verschiedener Klärmittel auf die polarimetrische Stärkebestimmung nach Ewers berichten S. Zelenka und B. H. Kopřiva[1]. Die Versuche sind mit reiner Stärke, mit Stärkemodellproben und mit Kartoffelproben durchgeführt worden. Als Klärmittel werden 2—15 ml 3%ige Phosphorwolframsäure, 1—4 ml von Lösungen der molybdänsauren Salze von Natrium und Ammonium [164 g 3 $(NH_4)_2O \cdot 7\ MoO_3 \cdot 4\ H_2O$ bzw. 172 g $Na_2MoO_4 \cdot 2\ H_2O$/l], 3—10 ml 30%ige Lösungen von Bleiacetat oder basischem Bleiacetat und je 0,5—2 ml einer

30%igen Lösung von Zinksulfat und einer 15%igen Lösung von Kaliumhexacyanoferrat(II) (Klärmittel nach CARREZ) verwendet. Es wird festgestellt, daß beide Bleiacetate weder Stärkemodellproben noch Kartoffelproben ausklären, dementsprechend also ganz ungeeignet sind. Das Klärmittel nach CARREZ gibt unter allen Bedingungen sehr gute, von den Mengen des Klärmittels unabhängige Ergebnisse. Zur Ausklärung von Kartoffelproben genügen bei einer Einwaage von 10 g schon je 0,5 ml beider Lösungen. Phosphorwolframsäure und die Molybdate in üblichen Mengen beeinflussen stark das spezifische Drehvermögen der Stärke. Schon bei reiner Stärke kann eine Polarisationsabnahme beobachtet werden, die sich bei Anwesenheit des Fruchtwassers noch vergrößert. Der Einfluß der Phosphorwolframsäure ist in Abhängigkeit von der Konzentration des Klärmittels und der Stärke eingehend untersucht worden. Für Kartoffelstärkelösungen in Konzentrationen von 1—3 g/100 ml (das entspricht in Kartoffeln einem Stärkegehalt von 10—30%) und für den Bereich von 2—15 ml 3%iger Phosphorwolframsäurelösung gilt folgende empirische Beziehung: $P = P_1 + 0{,}13\,A - 0{,}2$. Dabei sind P und P_1 die theoretische bzw. abgelesene Polarisation (in ° V) und A die Menge der 3%igen Phosphorwolframsäurelösung (in Milliliter).

[1] Stärke **9**, 247—250 (1957). Prag (ČSR). K. MACHNER

Einen polarisationsmikroskopischen Nachweis der Anteile von Stechapfel-Samen im Buchweizenmehl gibt A. TH. CZAJA[1] an. Im polarisierten Licht zwischen gekreuzten Nicols oder Polarisationsfiltern an einem üblichen Mikroskop leuchten die charakteristischen Anteile des Buchweizens bzw. des Stechapfelsamens hell auf. Schon im einfachen Wasserpräparat, aber daneben auch in mit Chloralhydrat (80:50) aufgehellten Präparaten erkennt man die schwarzbraune Samenschale von Datura stramonium auf diese Weise. Eine Abbildung zeigt die dicken, stark gewellten, sternförmig erscheinenden Zellwände, die stark leuchten, während das Innere mit dunklem Inhalt gefüllt ist. Die ebenfalls dunklen, trotz des Schälens praktisch immer vorhandenen Anteile der Fruchtwand des Buchweizens erkennt man an dem mehrschichtigen Hypoderm, dessen Sklerenchymfasern in allen Schichten in gleicher Richtung verlaufen und daher in den Diagonallagen zwischen gekreuzten Nicols hell leuchten. Das dickwandige Endospermgewebe aus kleinen quadratischen bis rechteckigen Zellen, sowie besonders große Öltropfen (bis zu 250 μ) zieht der Verf. außerdem zum Nachweis von Stechapfelsamen heran. Die Stärkezellen des Endosperms im Buchweizenmehl lassen sich im polarisierten Licht als weißliche, rechteckige bis rundliche Pakete von körniger Struktur erkennen.

[1] Z. Lebensmittel.-Unters. u. -Forsch. **107**, 217—220 (1958). T. H. Aachen.
HANNA RITZEL

Zur Bestimmung von Klebereiweiß in Weizenmehl und Weizenfeinschrot arbeitet T. BŘÉCHY[1] eine chemische Methode aus, da die mechanischen Kleberauswaschmethoden vor allem beim Weizenkorn mehr oder weniger versagen. — *Ausführung.* 1 g Mehl oder Weizenfeinschrot wird in einem 50 ml-Zentrifugenglas mit 20 ml Wasser von 20° C kräftig geschüttelt, mit 20 ml 0,1 n Natronlauge versetzt, durchgeschüttelt und noch 15 min auf eine Schüttelmaschine gebracht. Danach wird die Lösung mit 2000 U/min 10 min lang zentrifugiert und durch ein Faltenfilter, in dessen Spitze man eine gute Messerspitze Kieselgur gegeben hat, in einen 50 ml-Erlenmeyerkolben filtriert. 5 ml der klaren kolloiden Eiweißlösung werden im Colorimeterglas mit 5 ml 0,1 n Salzsäure und nach dem Umschwenken mit 4,5 ml 2%iger Kochsalzlösung und 2,5 ml Wasser (alle Zusätze werden aus der Bürette gemacht) versetzt, so daß ein Gesamtvolumen von 17 ml erreicht wird. Die durch das ausgefällte Klebereiweiß entstandene Trübung wird sofort im Lange-Colorimeter, Modell VI, gemessen. Zuvor stellt man das Colorimeter mit einer

Lösung von 10 g $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$ in 100 ml Wasser bei 20° C auf einen Farbgrad von 42,0 ein. Zur Auswertung benutzt man eine Tabelle, die man an Hand von Trockenklebergehaltsbestimmungen eines Weizenmehles durch manuelle Feuchtkleberauswaschung aufgestellt hat.

[1] Getreide u. Mehl **7**, 97—99 (1957). Bayer. Landessaatzuchtanstalt, Weihenstephan. MARGOT ZIMMERMANN

Den Nachweis von Polyoxyäthylenverbindungen als Weichhaltemittel im Brot führt R. KLIFFMÜLLER[1] auf papierchromatographischem Wege durch. — *Arbeitsvorschrift.* 10 g zu Pulver verriebenes Brot werden zweimal mit je 20 ml 96%igem Alkohol extrahiert. Der Auszug wird abfiltriert und eingedampft. Den wieder in wenig Alkohol gelösten Rückstand trägt man im Abstand von 3 cm ab unterer Kante auf Schl. & Sch.-Papier 2043 b auf. Es wird aufsteigend mit n-Butanol/2,5%igem Ammoniak/Äthanol (50:25:12) chromatographiert. Als Sprühreagens dient das modifizierte Dragendorff-Reagens nach MUNIER-MACHEBOEUF. (Man löst 850 mg Bismutylnitrat in 10 ml Eisessig und 40 ml dest. Wasser und 8 g Kaliumjodid in 20 ml dest. Wasser und mischt. Zum Sprühen verdünnt man 1 ml dieser Stammlösung mit 2 ml Eisessig und 10 ml dest. Wasser.) Für die Versuche haben als Testsubstanzen G-2161 (Polyglykol-400-monostearat), Myrj 52 (Polyglykol-stearat) und Tween 60 (Polyglykolsorbitolmonostearat) zur Verfügung gestanden. Beim positiven Ausfall der chromatographischen Prüfung zeigen sich 2 ziegelrote, rundliche bis schwach elliptische Flecke. Bei den Blindversuchen dagegen ergeben sich nur schwach angedeutete, langgezogene Flecke. — Einen zusätzlichen Hinweis auf Anwesenheit von Polyoxyäthylenverbindungen bietet nach Angaben des Verf. die Behandlung (16 Std) des in 1 ml 0,9%igen Kochsalzlösung aufgenommenen, alkoholfreien Gesamtrückstands mit einer frischen Hammelblutaufschwemmung nach J. RÜHLE[2] (Brotauszug: Blutkörperchenaufschwemmung = 1:1). Bei Anwesenheit von Polyäthylenverbindungen tritt vollständige Hämolyse ein.

[1] Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. **54**, 59—61 (1958). Staatl. chem. Untersuch.-Amt Gießen. — [2] Z. Unters. Lebensmittel **23**, 566 (1912), zit. BEYTHIEN, A.: Laboratoriumsbuch f. d. Lebensmittelchemiker, 5. Aufl., S. 310 (1947). HANNA RITZEL

Zur Bestimmung des Eigehaltes in Teig- und Backwaren ermittelt H. GREWE[1] den Cholesteringehalt photometrisch an Hand der Grünfärbung, die Cholesterin mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure gibt. Gefärbte Begleitstoffe werden vorher säulenchromatographisch abgetrennt. — *Arbeitsvorschrift.* 10 g feingepulverte Eiernudeln werden mit 100 ml 3%iger Salzsäure aufgeschlossen und mit Äther extrahiert. Das erhaltene Fett wird mit 5 ml 20%iger methanolischer Kalilauge vollständig verseift. Nach Abdampfen des Alkohols wird der Rückstand mit 30 ml Wasser aufgenommen und mit Schwefelsäure eben angesäuert. Die abgeschiedenen Fettsäuren und das Unverseifbare werden in 15 ml Chloroform aufgenommen. Man wäscht 2—3 mal mit Wasser, trocknet mit 5—10 g Natriumsulfat und füllt auf 25 ml auf. 10 ml davon saugt man langsam durch eine mit Chloroform benetzte Säule (7 cm × 6 mm) mit 1,5—1,8 g Al_2O_3 (nach Brockmann stand., Merck) und wäscht mit 20 ml Chloroform nach. Die farblos abfließende Chloroformlösung bringt man auf 25 ml (Eindunsten) und pipettiert 5 ml davon in ein Reagensglas. Dazu gibt man 2 ml Essigsäureanhydrid und 2 ml einer Mischung aus Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure (9 + 1) und mißt nach 20 min die Extinktion im Photometer (Schichtdicke 1 cm, Filter S 61) gegen reines Chloroform. Die Werte entnimmt man einer Eichkurve.

[1] Mitt.-Blatt GDCh-Fachgr. Lebensmittelchemie u. gerichtl. Chemie **11**, 154 bis 155 (1957). MARGOT ZIMMERMANN

Vitamine. *Für die Bestimmung von Vitamin B_{12}* wird von J. Aronovitch und N. Grossowicz[1] ein mikrobiologisches Verfahren unter Verwendung einer Escherichia coli-Mutante angegeben. Zwar ist die Bestimmung mit E. coli im Vergleich zu derjenigen mit Ochromonas malhamensis weniger spezifisch, aber dafür einfacher in der Durchführung. Da vergleichende Untersuchungen mit O. malhamensis gezeigt haben, daß damit die gleichen Ergebnisse erhalten werden, halten die Verff. die einfachere Methode bei der Vitamin B_{12}-Bestimmung in menschlichen Seren und Geweben für ausreichend. Sie verfahren im wesentlichen nach der von ihnen früher angegebenen Methode[2] unter Verwendung der Mutante 113-3-53. Das Serum wird zur Freilegung des gebundenen Vitamins im Verhältnis 1 : 10 mit 0,02 n Acetatpuffer (p_H 4,5) verdünnt und bei 110 °C 30 min im Autoklaven behandelt in Gegenwart von 0,2 mg NaCN je Milliliter des unverdünnten Serums. Die überstehende Flüssigkeit wird nach Neutralisation für die Bestimmung verwendet. Oder man verdünnt das Serum mit dest. Wasser im Verhältnis 1 : 10 und erhitzt 30 min bei 100° C in Gegenwart von Cyanid. Das freie Vitamin wird bestimmt durch aseptisches Zufügen des nicht erhitzten Serums zum Nährmedium. Bei Bestimmungen in Geweben wird 1 g des Gewebes mit 10 ml 0,02 n Acetatpuffer (p_H 4,5) homogenisiert und in Gegenwart von 1 mg NaCN im Autoklaven erhitzt. Die Einfachheit, Schnelligkeit und Empfindlichkeit dieser verbesserten mikrobiologischen Vitamin B_{12}-Bestimmung machen das Verfahren zur Verwendung im klinischen Laboratorium geeignet.

[1] Clin. Chemistry **4**, 22—26 (1958). Hebrew Univ.-Hadarsah Med. School, Jerusalem (Israel). — [2] Grossowicz, N., J. Aronovitch u. M. Rachmilewitz: Proc. Soc. exp. Biol. Med. **87**, 513 (1954). L. Acker

Bei der Bestimmung der Gesamtascorbinsäure ziehen E. Gero, P. Le Gallic und A. Bourdeau[1] zur Reduktion der Dehydroascorbinsäure eine Aufschlämmung von Erwinia solanisapra heran. Dieser Stamm hat sich nach den Untersuchungen der Verff. vor allen anderen Mikroorganismen durch die Schnelligkeit der Reduktion ausgezeichnet. Die Ascorbinsäure wird in den metaphosphorsauren Extrakten durch Titration mit 2,6-Dichlorphenol-indophenol bestimmt. Die Gesamtascorbinsäure wird in der gleichen Weise nach Reduktion der Dehydroascorbinsäure durch Einwirken einer Suspension von Erwinia solanisapra ermittelt. Ausführliche Vorschriften über die Züchtung des Stammes und die Bestimmung sind im Original enthalten.

[1] Bull. Soc. Chim. biol. **39**, 1257—1269 (1957). Centre Nat. Rech. Sci., Paris (Frankreich). L. Acker

Die Bestimmung von Ascorbinsäure in Obsterzeugnissen nimmt R. C. Curtis[1] durch Titration mit 2,6-Dichlorphenolindophenol vor unter Verwendung von polarisierten Platinelektroden (Dead stop-Verfahren) in der Ausführungsform nach H. Liebmann und A. D. Ayres[2]. Der Endpunkt wird dabei aus den Galvanometerausschlägen graphisch bestimmt. 25 sec nach jeder in Intervallen von 30 sec erfolgenden Zugabe von 0,02 ml Farblösung wird abgelesen. Nach den Erfahrungen des Verf. ist allerdings bei niedrigen Vitamin C-Konzentrationen die Genauigkeit geringer, auch ändert sich in manchen Fällen der Galvanometerausschlag noch, wenn schon abgelesen werden sollte. Man kann diese Schwierigkeiten beheben und die Genauigkeit vergrößern, wenn man die Elektrodenoberfläche bis zur Stecknadelkopfgröße verringert, so daß schon kleine Mengen an Reduktionsmitteln zur Polarisation ausreichen. Verf. empfiehlt, die Platinelektroden mit der Glasoberfläche abschneiden zu lassen.

[1] Analyst **83**, 54—55 (1958). H. W. Carter & Co. Ltd., Royal Forest Factory, Coleford, Glos. (England). — [2] Analyst **70**, 411 (1945). L. Acker

Zur Bestimmung von Diphenyl in Citrusfrüchten gibt L. BERTLING[1] folgende *Arbeitsvorschrift*: 100—150 g Citrusfrucht (Orangenschalen oder ausgepreßte Citronen) zerkleinert man im Starmix unter Zusatz von 200 ml Wasser, spült den Brei mit 2 mal 50 ml Wasser quantitativ in die Destillationsapparatur (USP XIII) über und erhitzt langsam. In das graduierte Rohr des Aufsatzes gibt man soviel Wasser, daß es eben am seitlichen Ansatz überfließt. Dann fügt man 1 —2 ml optisch reines Cyclohexan hinzu und destilliert 45 min mit kleiner Flamme. Die Cyclohexanlösung, die jetzt Diphenyl und ätherisches Öl enthält, wird unter Nachspülen mit 30 ml Cyclohexan in einen Scheidetrichter überführt und mit der doppelten Menge konz. Schwefelsäure so oft ausgeschüttelt, bis die Schwefelsäure farblos bleibt (3—5mal). Man wäscht mit Wasser bis zur neutralen Reaktion und trocknet mit Natriumsulfat. Dann gibt man die Cyclohexanlösung durch ein Faltenfilter auf eine mit Cyclohexan angefeuchtete Säule (⌀ 1,5 cm) mit 7,0 g Al_2O_3 Woelm „Sauer", Aktivstufe I, wäscht mit 80 ml Cyclohexan nach und entfernt das restliche Lösungsmittel mit einem Luftstrom aus der Säule. Man eluiert mit 50 ml Methanol, füllt auf 100 ml auf und mißt die Extinktion bei 250 mμ. Die Werte werden einer Eichkurve entnommen.

[1] Mitt.-Blatt GDCh-Fachgr. Lebensmittelchemie u. gerichtl. Chemie **11**, 8—10 (1957). MARGOT ZIMMERMANN

Den Nachweis von Polyvinylacetat, Diphenyl und anderen phenolartigen Fungiciden in Schutzüberzügen für Citrusfrüchte behandelt W. THODE[1]. — *Polyvinylacetat.* Bei langsamen Erhitzen wird Essigsäure frei, die am Geruch und mit Indicatorpapier erkannt wird. Bei geringen Mengen wird die Essigsäure nach Verseifen mit Lanthannitrat und Jod in ammoniakalischer Lösung nach F. FEIGL[2] nachgewiesen. Die Verseifungszahl, die man bei 2stündigem Kochen mit 0,5 n alkoholischer Kalilauge erhält, ist ebenfalls zur Kennzeichnung von Polyvinylacetat geeignet. Nach dem Verseifen kann der sich abscheidende Polyvinylalkohol in heißem Wasser gelöst und nach Zusatz von schwach schwefelsaurer Jodjodkaliumlösung durch eine blaue bis grünliche Färbung erkannt werden. — Zum Nachweis *anderer Kunststoffgruppen* wird auf die Elemente N, S, P, Cl, F und Phenol geprüft. — *Diphenyl.* Der Ätherextrakt (120 mg Probe + 2 ml Äther) wird bei Raumtemperatur abgedampft und das Konservierungsmittel in einen Tropfen Formalin-Schwefelsäure destilliert, der am Ende eines Glasstabes hängt. Es entsteht ein dunkelblauer Niederschlag im hängenden Tropfen. Die Erfassungsgrenze liegt bei 20 μg/100 mg. — *o-Oxydiphenyl* wird in gleicher Weise an einen Tropfen 0,01 n alkoholische Alkalilauge übergetrieben und mit etwas Lauge in ein Reagensglas übergespült. Im UV-Licht fluoresciert die Lösung blau. Die Nachweisgrenze ist 5 μg/25 mg. — *Phenolische Fungicide* können allgemein mit 4-Aminoantipyrin nach E. I. EMERSON[3] nachgewiesen werden, wenn in p-Stellung zur OH-Gruppe keine Alkyl-, Aryl-, Nitrobenzoyl-, Nitroso- oder Aldehydgruppen vorliegen. Den Rückstand des Ätherextraktes löst man in 0,9 ml 0,1 n Natronlauge, vermischt mit 1,1 ml 0,2 m Natriumboratlösung (12,4 g Borsäure + 100 ml n Natronlauge je Liter) und fügt 0,02 ml 2%ige 4-Aminoantipyrinlösung und 0.04 ml 2%ige Kaliumhexacyanoferrat(III)-lösung hinzu. Eine deutliche Rosafärbung zeigt den positiven Ausfall der Reaktion an.

[1] Mitt. Blatt GDCh-Fachgr. Lebensmittelchemie u. gerichtl. Chemie **11**, 221—224 (1957). Bundesgesundheitsamt, Max von Pettenkofer-Inst., Berlin-Dahlem. — [2] Spot Tests in Organic Analysis, Elsevier Publ. Co., Amsterdam 1956. — [3] J. org. Chemistry 8, 417 (1943). MARGOT ZIMMERMANN

Namen- und Sachverzeichnis des 164. Bandes

Namenverzeichnis

([Or] bedeutet Originalabhandlung, [L] Literaturbesprechung)

Abd el Raheem, A. A., siehe Flaschka, H.

Ablov, A. V., und Batyr, D. G. Bestimmung reduzierender Zucker 273

Agterdenbos, J., van der Worm, E. R., und van Norren, R. W. Mikrobestimmung von Quecksilber 434

Albers, R. W., und Lowry, O. H. Bestimmung von Cholesterin 294

Alexander, L., und Klug, H.P. Quantitative Analysen mit dem Röntgendiffraktometer 412

Anand, V. D., siehe Malhotra, O. P.

Anderson, J. R. A., und Garnett, J. L. Fluorimetrische Reagentien auf zweiwertiges Zinn 260

Anderson, J. R. A., und Lenzer-Lowy, S. Fluorimetrische Reagentien auf zweiwertiges Zinn 260

Anton, H. U., siehe Zimmermann, W.

Araki, S., und Yamaguchi, N. Analyse von Chlorverbindungen mit dem Massenspektrometer 448

Arcus, A. C. Herstellung von Capillarfedern für registrierende Instrumente 431

Ardelt, H. W., und Opel, P. H. Quantitative Bestimmung von Kupfer und Eisen in Stärkesirup 460

Arene, M., siehe Guntz, A. A.

Ariton, N., siehe Popper, E.

Aronovitch, J., und Grossowicz, N. Bestimmung von Vitamin B_{12} 463. — Siehe auch Grossowicz, N.

Ashworth, M. R. F. Colorimetrische Bestimmung von Anisol 455

Ašperger, S., und Muratti, J. Mikrobestimmung von Quecksilber 434

Asunción-Omarrementería, M. C., siehe Burriel-Martí, F.

Ayres, A. D., siehe Liebmann, H.

Bährecke, G., und Gebauer, H. Bestimmung Vitamin D im Rattentest 285

Bag, S. P., siehe Majumdar, A. K.

Bagdasarov, K. N., Kovalenko, P. N., und Melnikova, S. S. Nachweis von Kobalt 265

Bailey, D., Dowson, W. M., Harrison, R., und West, T. S. Nachweis von Zinn(IV) in der qualitativen Analyse 439

Ball, J. S. Bestimmung von Disulfiden 366. — Siehe auch Hubbard, R. L.

Ballczo, H., Doppler, G., und Lanik, A. Schnellmikrobestimmung von Fluor 264

Balle-Helaers, E. Quantitative Analyse elektrophoretischer Proteinfraktionen 286

Bamann, E., siehe Schriever, K.

Banister, A. J., siehe Pollard, F. H.

Bányai, É., siehe Erdey, L.

Bark, L. S. Abtrennung der Erdalkaligruppe im Gang der qualitativen Analyse nach der Silbergruppe 345

Barnard jr., A. J., Broad, W. C. und Flaschka, H. Übersicht über die komplexometrischen Titrationen 427

Barnes, W. J., siehe Parker, C. A.

Barney II, J. E., siehe Bertolacini, R. J.

Bartel, W. F., siehe Bowen, C. V.

Batyr, D. G., siehe Ablov, A. V.

Bayer, E. Untersuchung von Aminosäuregemischen 1

Bayer, E., Kupfer, G. und Reuther, K.-H. Anwendung der Gaschromatographie zur Analyse künstlicher und natürlicher Aromastoffe 1 [Or]

Bayer, E., und Reuther, K.-H. Gaschromatographische Trennung von Hydroxydicarbonsäuren des Citronensäurecyclus 1

Bayer, E., Reuther, K.-H., und Ter Heide, R. Spektralphotometrische Bestimmung und papierchromatographische Trennung von Aldehyden als Eisen(III)-hydroxamsäurekomplexe 450

Bayzer, H., Schauenstein, E., und Winsauer, K. Bestimmbarkeit des Hydroxylgehaltes in C_{18}-Fettsäuren und deren Estern 452

Beck, E. Nachweis des Lebensmittelfarbstoffes Rhodamin B 283

Belcher, R. Untersuchungen über verschiedene Indicatoren 427

Belcher, R., Close, R. A., und West, T. S. Indicatoren bei chelatometrischen Titrationen 427
Belcher, R., Harrison, R. und Stephen, W. I. Lötrohrproben in der anorganischen Analyse 428
Beljakov, A. A., und Gorbyleva, N. V. Bestimmung von Mikrogrammengen Anilin, Methylanilin und Dimethylanilin nebeneinander 276
Bennet, E. L., Harley, J. H. und Fowler, R. M. Bestimmung von Kohlenstoff in Eisen 354
Berdičevskij, E. G., siehe Valjaško, N. A.
Berggren, A., siehe Kirsten, W. J.
Bergmann, G., und Jentzsch, D. Quantitative Mehrkomponentenanalysen I. Gaschromatographische Untersuchungen von Phenolgemischen 10 [Or]
Berkman, S., siehe Henry, R. J.
Berliner, D. L., Dominguez, O. V. und Westenskow, G. Bestimmung von ^{14}C-Steroiden auf Papierchromatogrammen 295
Berliner, D. L., und Salhanik, H. A. Gerät zur Trennung von Steroidkonjugaten 296
Bernhart, D. N., und Wreath, A. R. Bestimmung von Iproniazid 375
Bertin, M. E., und Guerrero, A. H. Bestimmung kleiner Mengen Aluminium neben Titan 258
Bertling, L. Bestimmung von Diphenyl in Citrusfrüchten 464
Bertolacini, R. J., und Barney II, J. E. Spektralphotometrische Bestimmung kleiner Mengen Sulfat, Chlorid und Fluorid 441
Beukelman, T. E. Maschinenlochkartei für die Röntgenbeugungsanalyse 411
Beukenkamp, J., Rieman III W., und Lindenbaum, S. Trennung von organischen Stoffgemischen 455
Bevenue, A., und Williams, K. T. Nachweis von 5-Ketoaldonsäuren auf Papierchromatogrammen 452
Bianchi, E. Gegenseitige Beeinflussung von Natrium, Kalium, Calcium und Magnesium bei flammenphotometrischen Bestimmungen 410. — Flammenphotometrische Bestimmung von Na, K, Ca und Mg in biologischen Flüssigkeiten 411
Biéchy, T. Bestimmung von Kleber-eiweiß in Weizenmehl und Weizenfeinschrot 461
Biltz, M., siehe Eigen, E.
Birke, G., und Plantin, L. O. Extrahieren von Harn 296
Bittel, A., siehe Kortüm, G.
Block, R. J., Durrum, E. L., und Zweig, G. Papierelektrophoretische Serumanalyse 285
Bobtelsky, M., und Eisenstadter, J. Heterometrische Bestimmung von Gold(III) und Palladium(II) mit Rubeanwasserstoff 256
Bode, H., und Mösenthin, H. Ein Verfahren zur photometrischen Bestimmung von Selen 232 [Or]
Boltz, D. F., siehe Hutchinson, K.
Bone, A. D., siehe Weil-Malherbe, H.
Bonnichsen, R., Machly, A. C. Nordlander, S. Papierchromatographische toxikologische Bestimmung basischer Gifte in biologischem Material 377
Borisenok, L. A. Spektralanalytische Bestimmung von Gallium in Silicatgesteinen und Mineralien 360
Bork, V. A., siehe Kreškov, A. P.
Boudène, C., siehe Truhaut, R.
Bourdeau, A., siehe Gero, E.
Bowen, C. V., und Bartel, W. F. Bestimmung von Nicotin 371
Bragg, R. H., siehe Copeland, L. E.
Brannock, W., siehe Shapiro, L.
Bray, E. E., siehe Evans, E. D.
Breyer, A., und Rieman III, W. Trennung von Aldehyden und Ketonen durch Aussalzchromatographie 420
Broad, W. C., siehe Barnard jr., A. J.
Broda, E. Übersicht über die Möglichkeiten des Einsatzes von Radionukliden 426
Bröll, W., siehe Hromatka, O.
Brown, C. J., siehe Onstott, E. I.
Brown, Ch. L., siehe Kirk, P. L.
Buděšínský, B., siehe Jančík, F.
Büchner, M., siehe Grässler, S.
Bulušek, J., siehe Večeřa, M.
Burglein, L., siehe Longuet, P.
Burriel-Martí, F., Jiménez Gómez, S. und Rodríguez de la Peña, M. Bestimmung von Bor in Böden und Pflanzen mit Hilfe der Carminmethode 363
Burriel-Martí, F., Ramírez-Muñoz, J., und Asunción-Omarrementería, M. C. Korrekturschema bei flammenphotometrischen Analyse von sich gegenseitig beeinflussenden Elementen 410

Bush, I. E. Chromatographie von Steroidkonjugaten 295
Bussmann, G. Untersuchung künstlicher und natürlicher Farbstoffe in Arzneimitteln 371
Butler, J. R. Spektrographische Bestimmung von Seltenen Erden 436
Bynjaeva, M. K., siehe Flis, I. E.

Calderón, L., N., und Ehrhardt, H. Ein Verfahren zur Korrektur der inversen Matrix bei chemischen Analysen mit dem Massenspektrometer 30 [Or]
Calvary, E., siehe Wolfson, W. Q.
Capindale, J. B., und Tomlin, D. H. Schwierigkeiten bei der Analyse von ^{15}N-haltigen Stickstoffverbindungen 446
Caprov, A., siehe Fişel, S.
Carr, F. H., und Price, E. A. Bestimmung von Vitamin A in Lebertran 284
Carruthers, W., Johnstone, R. A.W., und Plimmer, J. R. Chromatographische Untersuchunge von Arylmethyläthern 418
Carvalho, R. A., Guedes de, siehe Nunes da Costa, M. J.
Cerchez, V., und Popescu, O. Bestimmung von Sulfonsäuren und Schwefelsäure nebeneinander 275
Chakrabartty, M. M., siehe Majumdar, A. K.
Chakravarti, D., siehe Sen, R. N.
Chalitov, R. Š., siehe Turovceva, Z. M.
Chapman, R. A., siehe Garrison, R. A.
Chase, D. L., siehe Heffelfinger, R. E.
Cheronis, N. D., Stein, H. und Levey, V. M. Derivatbildung von kleinen Mengen organischer Substanzen und Ermittlung der unteren Grenzen von organischen Reaktionen 447
Chlopin, N. Ja., und Gein, L. G. Bestimmung von Mangan in Anwesenheit anderer Schwermetallionen 265
Cirilli, V. Bestimmung von Uran in Gesteinen 361
Čirkov, S. K. Bestimmung von Fluor in Wasser 350
Clark, R. E. D. Diacetyltoluol-3,4-dithiol als Fällungsreagens für Schwefel und Metallsulfide 345
Clements, R. L. Gerät zur Messung von R_f-Werten auf Papierchromatogrammen 339
Clinch, J., und Guy, M. J. Spektralphotometrische Bestimmung von Uran mit Thiocyanat 438
Close, R. A., siehe Belcher, R.
Coetzee, J. F., und Kolthoff, I. M. Polarographie in Acetonitril an der Quecksilbertropfelektrode 423
Cohn, C., siehe Wolfson, W. Q.
Colarusso, R. J., Schmall, M., Wollish, E. G., und Shafer, E. G. E. Bestimmung von 1-Isonicotinyl-2-isopropylhydrazin und verwandten Verbindungen in Pharmaceuticis 374
Comité Belge pour l'étude des argiles (C.O.B.E.A.) Analyse von Silicaten 357
Copeland, L. E., und Bragg, R. H. Quantitative Analyse mit dem Röntgendiffraktometer 412
Cori, C. F., siehe Sutherland, E. W.
Corlis, C. H., und Scribner, B. F. Bestimmung von Bor in Eisen 354
Cosma, S., und Lupşa, I. Urotropin als Reduktionsmittel für Gold in elementarer Form 255
Costa, M. J., Nunes da, siehe Nunes da Costa, M. J.
Coursier, J., und Huré, J. Berechnung der Mengen an Eluierlösungen 421. — Siehe auch Peter, A.
Cox, R. I., Trennung, Nachweis und Bestimmung von C_{21}-17,20-Dihydroxy-20-methylsteroiden 297. — Siehe auch Finkelstein, M.
Cremer, E., und Roselius, L. Überblick über die Entwicklung der Gaschromatographie 413
Csányi, L. J., und Solymosi, F. Bestimmung von Wasserstoffperoxyd, Peroxyschwefelsäure und Perpoxydischwefelsäure nebeneinander 431. — Bestimmung von Wasserstoffperoxyd, Peroxyessigsäure und Peroxyphosphorsäure nebeneinander 432
Cundiff, R. H., und Markunas, P. C. Potentiometrische Analyse von Säuregemischen 422
Curtis, R. C. Bestimmung von Ascorbinsäure in Obsterzeugnissen 463
Czaja, A. Th. Nachweis der Anteile von Stechapfel-Samen im Buchweizenmehl 461

Dahmen, E. A. M. F., und van der Laarse, J. D. Analyse von cyclopentadienhaltigen Produkten mit besonderer Berücksichtigung der Gaschromatographie 37 [Or]
Dalmer, siehe Moll

Dal Nogare, S., siehe unter „N"
Davídek, J., siehe Manoušek, O.
Dawson, L. R., Golben, M., Leader, G. R., und Zimmermann, H. K. Kontrolle der Reinheit und Stabilität von Dimethylformamid 343
Day jr., R. A., siehe Hill, Ch. H.
Dejung, P., siehe Rentschler, H.
De la Fuente, G., siehe Sols, A.
Delavault, R. Auflösung von Pflanzenmaterial in Salpetersäure nach schonender thermischer Zersetzung 364
de Lingny, C. L., siehe unter „L"
de Mende, S., siehe Legoux, Y.
Demole, E. Überblick und Anwendungsmöglichkeit der Arbeitsweise der Adsorptionsmikrochromatographie auf dünnen Schichten 413
Derkosch, J., und Neuninger, H. Spektroskopisches Verhalten von Kupferlegierungen im Abreißbogen 409
de Thomas, A. V., siehe unter „T"
de Vries, S. I., siehe unter „V"
Dewar, R. A., siehe McWilliam, I. G.
Diega, G., Noto la, siehe Noto la Diega, G.
van Dijk, C. P., und Slothouwer, F. M. Titrimetrische Bestimmung von Blei, Wismut, Kupfer, Zink, Cadmium, Quecksilber und Gold mit Dithizon in Lebensmitteln und biologischem Material 279
Dingemanse, E., Huis In't Veld, L. und Hartoch-Katz, S. L. Herstellung von chromatographischen Säulen 296
Dische, Z., und Shettles, L. B. Bestimmung von Cystein 292
v. Dobeneck, H. H., siehe Moll
Doležal, J., und Novák, J. Bestimmung von Kupfer und Wismut in Eisen und in Erzen 355
Domagk, G., siehe Moll
Domange, L., und Longuevalle, S. Gaschromatographische Analyse von Mischungen zur Anästhesie 371
Dominguez, O. V., siehe Berliner, D. L.
Donaggio, Analyse von Harnproteinen 290
Doppler, G., siehe Ballczo, H.
Dorfman, L., siehe Robertson, G. I.
Dow, L., siehe Kaplan, Ch. M.
Dowson, W. M., siehe Bailey, D.
Drey, R. E. A. Bestimmung von Pyrimethamin in pharmazeutischen Zubereitungen 376
Dubinina, I. F., siehe Klimova, V. A.
Dunton, M. L., siehe McNevin, W. M.
Durrum, E. L., siehe Block, R. J.
Dutt, N. K., und Sen Sarma, K. P. Colorimetrische Bestimmung von Palladium 266
Dux, J. P., und Phifer, L. H. Bestimmung des Xanthogenatgehaltes von Viscoselösungen 367

Eby, H. M., und Klett, R. A. Neue Formel zur Umrechnung von mittleren Dispersionen 410
Eckhard, S., und Koch, W. Bestimmung von Spurenelementen in Stahl 355
Edson, S. N. Phosphorsäurebestimmung in Bodenextrakten 364
Edwards, R. W. H., Kellie, A. E., und Wade, A. P. Trennung von Steroidkonjugaten aus dem Harn 295
Egami, F., und Takahashi, N. Spektralphotometrische Mikrobestimmung von Sulfat 440
Eggertsen, F. T., und Groennings, S. Gaschromatographische Trennung verschiedener Kohlenwasserstoffe 416
Eggertsen, F. T., und Knight, H. S. Übergang von der Gasadsorption- zur Gasverteilungschromatographie 415
Ehrhardt, H., siehe Calderón, L. N.
Eigen, E., Blitz, M., und Gunsberg, E. Farbreagens zum Nachweis von Flavononen und ihren Glykosiden auf Papierchromatogrammen 277
Eisenstadter, J., siehe Bobtelsky, M.
Ekbom, K., siehe Holm, U.
Epp, F., siehe Schneyder, J.
Erbe, S. Bestimmung von Vitamin A in Lebertran 284
Erdey, L., Bányai, É., und Paulik, F. Anwendung von Fällungsaustauschreaktionen in der analytischen Chemie 345
Erdey, L., Mázor, L. und Meisel, T. Argentometrische Mikrobestimmung von Halogenen in organischen Verbindungen 447
Eschmann, H., siehe Potterat, M.
Evans, E. D., Kenny, G. S., Meinschein, W. G., und Bray, E. E. Trennung und Identifizierung der aus rezenten Meeresablagerungen extrahierbaren Kohlenwasserstoffe 362
Everest, D. A., und Martin, J. V. Bestimmung von Thorium in Erzen 360

Faber, J. S., und Kaufmann, G. W. Komplexometrische Bestimmung von Wismut in pharmazeutischen Präparaten 371

Farmer, H. S., siehe McDougal jr., D. B.
Farnsteiner, K. Bestimmung der „wahren Aschenalkalität" 458
Fassel, V. A., siehe Heidel, R. H.
Fernández-Segura, A., Garmendia, A. A., und Pella, E. L. Quantitative Bestimmung kleiner Mengen Germanium 260
Fiebig, E. C., und Siegel, H. Wasserschleier-Kammer zum Besprühen von Papierchromatogrammen 339
Finch, C. A., siehe Rath, C. E.
Finkelštein, D. N. Turbidimetrische Bestimmung kleiner Mengen von Xanthogenat und Schwefelkohlenstoff 270
Finkelstein, M., und Cox, R. I. Bestimmung von Steroiden 297. — Siehe auch Goldberg, S.
Fioletova, A. F. Schnellbestimmung von Uran in Lösungen durch Lumineszenzmessung 264
Fişel, S., Modreanu, F. und Caprov, A. Chromatographische Identifizierung von Isothiocyanaten 452
Flaschka, H. Analyse von Silicaten 357. — Siehe auch Barnard jr., A. J.
Flaschka, H., und Abd el Raheem, A. A. Bestimmung von Cobalamin mit Hilfe der Kobaltbestimmung 284
Fleck, H. R., und Ward, A. M. Oxinkomplex des Molybdäns 263
Flis, I. E., und Bynjaeva, M. K. Bestimmung von Chlordioxyd in Lösung 265
Fouarge, J. Trennung von Spuren radioaktiver Isotope von Erdalkalien 434
Fowler, R. M., siehe Bennet, E. L.
Fox, F. T., siehe Marshall, L. M.
Franc, J. Papierchromatographische Trennung einwertiger Phenole 275
Franc, J., und Jokl, J. Spektrochromatographie 419
Francois, C. A. Photometrische Bestimmung kleiner Mengen Uran 437
Fritz, J. S., und Yamamura, S. S. Analyse von halogenhaltigen Verbindungen 447
de La Fuente, G., siehe Sols, A.

Gärtner, F., siehe Samuelson, O.
Gaines, jr., G. L., siehe Zemany, P. D.
Gál, J., siehe Holló, J.
Galinberti, S., siehe Runti, C.
le Gallic, P., siehe Gero, E.
Gamson, R. M., siehe Kramer, D. N.
Gardell, S. Trennung von Mucopolysacchariden 292
Garmendia, A. A., siehe Fernández-Segura, A.
Garnett, J. L., und Lock, L. C. Reagentien auf zweiwertiges Zinn 260. — Siehe auch Anderson, J. R. A.
Garrison, R. A., Harwood, V. und Chapman, R. A. Bestimmung von Polyoxyäthylenestern in Backwaren 281
Gasparič, J., und Večeřa, M. Lösungsmittelsysteme für papierchromatographische Trennung organischer Verbindungen 339
Gebauer, H., siehe Bährecke, G.
Gein, L. G., siehe Chlopin, N. Ja.
Gein, V. O., siehe Lanin, L. N.
Gelberg, A., siehe Hanker, J. S.
Gero, E., le Gallic, P. und Bourdeau, A. Bestimmung der Gesamtascorbinsäure 463
Gettkandt, G. Bestimmung von Calcium in Pflanzenaschen 364
Goisa, E. I., siehe Tiličeev, M. D.
Golben, M., siehe Dawson, L. R.
Goldberg, S., und Finkelstein, M. Bestimmung von Steroiden 297
Gopalakrishna, V., und Raghava Rao, Bh. S. V. Colorimetric Estimation of Zirconium with Nitroso R-Salt 384 [Or]
Gorbyleva, N. V., siehe Beljakov, A. A.
Grabar, P., und Williams jr., C. A. Elektrophorese in Agar-Gel. 286. — Siehe auch Uriel, J.
Grady, H. J., siehe Grisolia, S.
Grässler, S., und Büchner, M. Bestimmung von anorganischen Ionen im Speichel 287
Green, H. Bestimmung von Aluminium 434
Grewe, H. Bestimmung des Eigehaltes von Teig- und Backwaren 462
Griffith, C. B., siehe Mallett, M. W.
Griffiths, V. S. Gerät zur Bestimmung der elektrolytischen Leitfähigkeit und Messung der Dielektrizitätskonstanten 431
Grisolia, S., Wallach, D. P., und Grady, H. J. Bestimmung von 2,3-Diphosphoglycerinsäure 291. — Siehe auch Rodwell, V. W., sowie Towne, J. C.
Groennings, S., siehe Eggertsen, F. T.
Grossowicz, N., Aronovitch, J. und Rachmilewitz, M. Bestimmung von

Vitamin B_{12} 463. — Siehe auch Aronovitch, J.
Guedes de Carvalho, R. A., siehe Nunes da Costa, M. J.
Günzler, H. Die Kombination physikalischer Meßverfahren bei chemischen Analysen 49 [Or]
Guerrant, G. O. Ultramikrobestimmung von Molekulargewichten organischer Verbindungen 267
Guerrero, A. H., siehe Bertin, M. E.
Guggenheim, K., und Koch, W. Bestimmung von Vitamin A in Lebensmitteln 284
Gunsberg, E., siehe Eigen, E.
Guntz, A. A., und Arene, M. Entfärbung des Thorium-Alizarinlackes zur Bestimmung von Fluor 442
Gurin, S., und Hood, D. B. Untersuchung des Kohlenhydratgehaltes von Sacchariden 292
Guthrie, J. D., siehe Pons jr., W. A.
Guy, M. J., siehe Clinch, J.

Hahn, G. Kritische Überprüfung des Verfahrens zur Trennung verschieden strukturierter Aluminiumoxyde in Ventilschichten 379 [Or]
Haines, W. E., siehe Hubbard, R. L.
Hale, D. K. Herstellung und Gebrauch von Ionenaustauschern 340
Hall, M. E. Bestimmung von Disulfiden 366
Hall, R. J. Isolierung, Nachweis und Bestimmung von Mikrogrammengen anorganischem Fluorid 443
Hamilton, P., siehe van Slyke, D. D.
Hanker, J. S., Gelberg, A., und Witten, B. Fluorimetrische und colorimetrische Bestimmung von Cyanid- und Sulfidionen 259
Hankins, B. E., siehe Pickett, E. E.
Harley, J. H., siehe Bennet, E. L.
Harlow, G. A., Noble, C. M., und Wyld, G. E. A. Potentiometrische Analyse von Säuregemischen 422
Harlow, G. A., und Wyld, G. E. A. Systematische Untersuchungen zur potentiometrischen Analyse von Säuregemischen mit Tetra-n-butylammoniumhydroxyd 422. — Einfluß der Acidität auf die potentiometrische Bestimmung von Säuregemischen 422
Harms, H. Handbuch der Farbstoffe für die Mikroskopie 408 [L]
Harrison, R., siehe Bailey, D., sowie Belcher, R.
Hartoch-Katz, S. L., siehe Dingemanse, E.
Harwood, V., siehe Garrison, R. A.
Haskin, J. F., Warren, G. W., Priestley jr., L. J., und Yarborough, V. A. Bestandteile von Azeotropen und von Destillatfraktionen ternärer und quaternärer Lösungsmittelgemische 429
Hayashi, I., siehe Katsuki, H.
Hayes, O. B., und Winterburn, J. Störung des Trennungsganges der Kationen durch Borationen 428
Hedin, R. Analyse von Silicaten 357
Heffelfinger, R. E., Chase, D. L., Rengstorff, G. W. P., und Henry, W. M. Untersuchung von Eisen hoher Reinheit 354
ter Heide, R., siehe Bayer, E.
Heidel, R. H., und Fassel, V. A. Bestimmung von Yttrium in Gemischen Seltener Erden 435
Heilmeyer, L., und Plöttner, K. Bestimmung von Serumeisen 289
Heinecke, H. Bestimmung von Nucleasen 298
Heinrich, B. J., siehe Toren, P. E.
Held, S., siehe Skalska, S.
Helmer, O. M., und Sanders, R. M. Bestimmung von Catechinaminen im Harn 294
Henry, R. J., Sobel, Ch. und Berkman, S. Biuretbestimmung von Serumproteinen 289
Henry, W. M., siehe Heffelfinger, R. E.
Herb, W., siehe Venner, H.
Heremans, J. Analyse der Harnproteine 290
Herrero, Lancina, M., siehe Serrano-Berges, L.
Hibbits, J. O. Untersuchung der Fluor- und Uranbestimmung in Uranylfluorid und Urantetrafluorid 362
Hill, Ch. H., Tai, H. Underwood, A. L., und Day jr., R. A. Bestimmung von Cadmium 344
Hinds jr., G. P., siehe Ogilvie, J. L.
v. Hintzenstern, G., siehe Kamphenkel, L.
Hoffmann, E. G. Analyse gesundheitsschädlicher Lösemittel in technischen Gemischen. Vergleichende Betrachtung der Anwendung von Infrarotspektroskopie und Gaschromatographie 182 [Or]
Holló, J., Gál, J. und Sütö, J. Bestimmung von Capsaicin in Paprikaöl und anderen Paprika-Produkten 373
Holm, U., Ekbom, K., und Wode, G. Bestimmung des Oxydationsgrades von Fetten 281

Holtz, F., Pfennigsdorf, G., und Ponsold, W. Bestimmung von Vitamin D 285
Hood, D. B., siehe Gurin, S.
Hrdý, O., und Petříková, H. Bestimmung von m-Aminophenol in p-Aminosalicylsäure 373
Hromatka, O., Bröll, W., und Stentzel, L. Colorimetrische Bestimmung des Phytolgehaltes von Pflanzen 449
Hromatka, O., und Stentzel, L. Quantitative Bestimmung von Phytol 448
Hubbard, R. L., Haines, W. E., und Ball, J. S. Bestimmung organischer Disulfide in Petroleum und Petroleumprodukten 366
Huis, In't Veld, L. G., siehe Dingemanse, E.
Hummel, H. Neuer Typ nichtdispersiver UR-Gasanalysengeräte 346
Hunsmann, W. Analyse von acetylenhaltigen Gasgemischen nach verschiedenen Methoden 57 [Or]
Hunter, I. R., und Potter, E. F. Mikrobestimmung flüchtiger Aldehyde 450
Huré, J., siehe Coursier, J.
Hutchinson, K., und Boltz, D. F. Photometrische Bestimmung von Nitrit und Thioharnstoff 439

Ichiba, F., siehe Wolfson, W. Q.
Ichihara, K., siehe Wada, H.
Isbell, H. S., siehe Moyer, J. D.

Janák, J., und Komers, R. Trennung von einwertigen und zweiwertigen Phenolen mittels Gaschromatographie 69 [Or]
Janák, J., und Tesařík, K. Automatisierung des Gaschromatographen für Volumenmessung 62 [Or]. — Gaschromatograph mit automatischer Registrierung 337
Jančík, F., und Budějšínský, B. Bestimmung von Methylphenylmalonat in Anwesenheit von Methyl-phenyläthylmalonat 372
Jankov, S. P. Nachweis von Cyanidion 259
Janovsky, J. V. Bestimmung von Benzoesäure in Lebensmitteln 283
Jentzsch, D., siehe Bergmann, G.
Jett, L. M., siehe Robertson, G. I.
Jiménez Gómez, S., siehe Burriel-Martí, F.
Johne, K. O., Kleiss, I., und Reuter, A. Bestimmung 3,4-Benzpyren in den Abgasen von Dieselmotoren 349. — Siehe auch Reuter, A.
Johnstone, R. A. W., siehe Carruthers, W.
Jokl, J., siehe Franc, J.
Jolly, S. C., siehe Shukla, J. P.
Junie, V., siehe Popper, E.

Kaemmerer, O. F., siehe Saifer, A.
Kalyankar, G. D., und Snell, E. E. Unterscheinung zwischen α-Aminosäuren und Aminen 272
Kamphenkel, L., und v. Hintzenstern, G. Bestimmung der Kondensationsprodukte von Cyclohexanon und Formaldehyd 368
Kaplan, Ch. M., Weisberg, H. F. und Dow, L. Papierelektrophoretische Serumanalyse 285
Kašlinskaja, S. E., siehe Livšic, D. M.
Katsuki, H., Sumizu, K., Moriwaki, T., Tanaka, S., und Hayashi, I. Neue Reaktion zur Unterscheidung von cis- und trans-Isomeren von Nitrophenylhydrazon einiger α-Ketosäuren 272
van Katwijk, J. Erfahrungen mit der Automatisierung der massenspektrometrischen Gasanalyse 73 [Or]
Kaufmann, G. W., siehe Faber, J. S.
Kaufmann, H. P. Anwendung der quantitativen Papierchromatographie auf dem Fettgebiet 458
Kellie, A. E., siehe Edwards, R. W. H.
Kemp, W. P., und Ponting, K. W. Laboratoriumsapparaturen zum Arbeiten mit Flüssigkeiten 347
Kemula, W., und Kublik, Z. Hängende Quecksilbertropfen als Elektroden in der Polarographie 422
Kenny, G. S., siehe Evans, E. D.
Kevei, E., siehe Spanyár, P.
Kiehl, M., siehe Morand, A. M.
Kienitz, H. Auswertung, Fehler und Fehlerkritik bei physikalischen Analysen 80 [Or]
Kinnunen, J., und Merikanto, B. Bestimmung von Palladium mit Äthylendiamintetraacetat 444
Kinnunen, J., und Wennerstrand, B. Xylenolorange als Indicator für komplexometrische Titrationen 344
Kirk, P. L., und Brown, Ch. L. Extraktoren für die rasche Isolierung saurer oder basischer Giftstoffe aus biologischem Material 378
Kirsten, W. J., Berggren, A. und Nilsson, K. Potentiometrische

Titration organischer und anorganischer Basen 429
Kiszel, M., siehe Spanyár, P.
Kjaergård, T., siehe Rancke-Madsen, E.
Klaeboe, P., Lothe, J. J. und Kunde, K. Spektroskopische Konformationsanalyse von trans-1,2-Dichlorcyclohexan und trans-1,2-Dibromcyclohexan 367
Klebanova, F. M., siehe Tenkovcev, V. V.
Kleiss, I., siehe Johne, K.
Klett, R. A., siehe Eby, H. M.
Kliffmüller, R. Nachweis von Polyoxyäthylenverbindungen als Weichhaltemittel im Brot 462
Klimova, V. A., und Dubinina, I. F. Mikroapparatur zur Bestimmung von Stickstoff nach Dumas 446
Klug, H. P., siehe Alexander, L.
Knight, H. S. Quantitative Bestimmung der bei der katalytischen Crackung von Gasolin erhaltenen Kohlenwasserstoffe 414. — Siehe auch Eggertsen, F. T.
Koch, W., siehe Eckhard, S., sowie Guggenheim, K.
Kodama, M., siehe Tanaka, N.
Körbl, J., siehe Přibil, R.
Körös, E., und Remport-Horvath, Z. Chelatometrische Bestimmung von Zink in Messing und Bronze sowie von Kobalt in Gegenwart von Kupfer 351
Kőszegi, D., und Salgó, É. Die quantitative Oxydation von Ammoniumverbindungen und Formaldehyd mit Brom (Bromat-Bromid) in saurer Lösung 320 [Or]
Koizumi, T., siehe Tanaka, N.
Kolthoff, I. M., siehe Coetzee, J. F., sowie Stricks, W.
Komers, R., siehe Janák, J.
Konečný, C., siehe Kouřím, V.
Konupčík, M., siehe Manoušek, O.
Kopřiva, B. H., siehe Zelenka, S.
Kortüm, G., und Bittel, A. Trennung von Stereoisomeren durch Gegenstromverteilung 340
Kouřím, V., Krtil, J., und Konečný, C. Reaktionen von Dipikrylamin mit Cs, Rb, K uhd NH_4 254
Kovalenko, P. N., siehe Bagdasarov, K. N.
Kracht, W., siehe Wieland, Th.
Kramer, D. N. ,und Gamson, R. M. Bestimmung der Acetylcholinesterase-Aktivität 298
Krause, W. Bestimmung von Cyclohexanon 369
Krausz, I., und Molnár, I. Nachweis und halbquantitative Bestimmung von Kobalt neben Nickel 266
Kreškov, A. P., und Bork, V. A. Photocolorimetrische Bestimmung von Phenoxygruppen in organischen Siliciumverbindungen 268
Krjukova, Z. S., siehe Tenkovcev, V. V.
Krstewa, M., siehe Lipčinsky, A.
Krtil, J., siehe Kouřím, V.
Kubias, J. Analyse eines Gemisches der drei Äthanolamine 270
Kublik, Z., siehe Kemula, W.
Kürner, R. UV-Analysenlampe 346
Kulak, A. I. Bestimmung von Mikrobeimengungen von Nickel in hochgereinigtem Antimon 353. — Siehe auch Zvjagincev, O. E.
Kupfer, G., siehe Bayer, E.
Kysil, B. siehe Přibil, R.

van der Laarse, J. D., siehe Dahmen, E. A. M. F.
Lacruche, B., siehe Mével, N.
Lakshmanan, T. K., und Lieberman, S. Gradient-elutions-chromatographie 296
Lange von Stocmeier, H. G. Bestimmung von Sauerstoff in Titan 353
Lanik, A., siehe Ballczo, H.
Lanin, L. N., und Gein, V. O. Bestimmung von Thallium in biologischem Material 288
Laquer, siehe Moll
Larson, T. E., siehe Mueller, H. F.
Lassner, E., und Scharf, R. Zur komplexometrischen Bestimmung von Uran (VI) mit ÄDTA und PAN-Indicator 398 [Or]
Lauer, G. S., siehe Poluektov, N. S.
Leader, G. R., siehe Dawson, L. R.
Leary, J. B., siehe Woodside, J. M.
Le Gallic, P., siehe Gero, E.
Legoux, Y., und de Mende, S. Quantitative Berücksichtigung des elektroosmotischen Effektes bei der papierelektrophoretischen Bestimmung von Beweglichkeiten 421
Leiderman, C. A., siehe Poluektov, N. S.
Lennarz, W. J., siehe Mueller, H. F.
Lenzer-Lowy, S., siehe Anderson, J. R. A.
Lesseva, I., siehe Ognianov, I.
Levey, V. M., siehe Cheronis, N. D.

Liddell, H. F., und Williams, S. M. Colorimetrische Bestimmung von Zink 257
Lieb, J., siehe Reuter, A.
Lieberman, S., siehe Lakshmanan, T. K.
Liebman, H., und Ayres, A. D. Bestimmung von Ascorbinsäure 463
de Ligny, C. L., und Luykx, P. F. M. pH-Standardlösungen in Methanol 428
Lindberg, B., und Wickberg, B. Chromatographische Apparatur 292
Lindenbaum, S., siehe Beukenkamp, J.
Lipčinsky, A., und Krstewa, M. Quantitative Bestimmung des Bleis nach dem Verfahren der Oxydations-Innerelektrolyse durch anodische Abscheidung als Blei (IV)-oxyd 246 [Or]
Lipkin, M. R., siehe Sankin, A.
Liteanu, C., siehe Vancea, M.
Livšic, D. M., und Kašlinskaja, S. E. Bestimmung von Gold, Platin, Palladium und Rhodium in armen Produkten 358
Lock, L. C., siehe Garnett, J. L.
Longuet, P., und Burglein, L. Analyse von Silicaten 357
Longuevalle, S., siehe Domange, L.
Lothe, J. J., siehe Klaeboe, P.
Love, D. L. Polarographische Bestimmung radioaktiver Isotope 424
Lovelock, J. F. Empfänger für die Gaschromatographie 416
Lowry, O. H., siehe Albers, R. W.
Luft, K. F. Über nichtdispersive Ultrarotanalysengeräte 100 [Or]
Lukaševič, V. O. Methylierung von Phthalsäureanhydrid 276
Luke, C. L. Bestimmung von Phosphor und Schwefel im Eisen 354
Lunde, K., siehe Klaeboe, P.
Lupşa, I., siehe Cosma, S.
Luther, H. Spektroskopische Methoden als Hilfsmittel zur Lösung chemisch-technischer Probleme 109 [Or]
Luykx, P. F. M., siehe de Ligny, C. L.

McDougal jr., D. B., und Farmer, H. S. Bestimmung von Cholesterin 294
MacFadyen, D. A., siehe van Slyke, D. D.
McFarren, E. F., und Mills, I. A. Bestimmung von Aminosäuren 282
Machly, A. C., siehe Bonnichsen, R.
McNevin, W. M., und Dunton, M. L. Trennung von Pt, Pd, Rh und Ir durch Papierelektrochromatographie 266
McOmie, J. F. W., siehe Pollard, F. H.
McWilliam, I. G., und Dewar, R. A. Flammenionisationsempfänger für die Gaschromatographie 417
Mäder, H. Bestimmung von Kondensationsprodukten 369
Majumdar, A. K., und Bag, S. P. β-Amino-picolinic Acid as a Reagent for the Gravimetric and Volumetric Estimation of Palladium 394 [Or]
Majumdar, A. K., und Chakrabartty, M. M. Papierchromatographische Trennung von Edelmetallen 433
Malhotra, O. P., und Anand, V. D. Colorimetrische Bestimmung von Chloral 372
Mallett, M. W., und Griffith, C. B. Bestimmung von Sauerstoff, Wasserstoff und Molybdän in Eisen 354
Maloney, C. M., siehe Strickland, R. D.
Manoušek, O., Konupčík, M. und Davídek, J. Bestimmung von 1,3-Dimethyl-4-amino-5-nitrosouracil 375
Markovitz, A., und Steinberg, D. Bestimmung von Peptiden in Gegenwart freier Aminosäuren 290
Markunas, P. C., siehe Cundiff, R. H.
Marshall, L. M., und Fox, F. T. Mikrodiffusion aliphatischer Monocarbonsäuren in Conway-Zellen 269
Marterstock, und A. Reuter Bestimmung von 3,4-Benzpyren in Abgasen 349
Martin, C. C., siehe Sankin, A.
Martin, J. V., siehe Everest, D. A.
Marx und Rappen, L. Untersuchung von Phenolgemischen 366
Matthias, W. Trennung von Isothiocyanaten 453
Maurice, M. J., und Mulder, J. L. Spektralphotometrische Bestimmung kleiner Mengen Schwefelkohlenstoff 269
Mayaux, P. N. Analyse von Silicaten 357
Mayes, P. A., und Robson, W. Bestimmung von Ketonkörpern in Blut oder Urin 289
Mázor, L., siehe Erdey, L.
Mazzoli, G., siehe Travagli, G.
Medonos, V. Polarographische Bestimmung von Acetylen, Vinylchlorid 1,2-Dichloräthylen und 1,1,2-Trichloräthylen 268
Meggers, W. F. Spektrochemie von Aktinium 437
Mehrotra, R. C., siehe Tandon, J. P.
Meinke, W. W., siehe Sunderman, D. N.

Meinschein, W. G., siehe Evans, E. D.
Meisel, T., siehe Erdey, L.
Melamed, N., siehe Nangniot, P.
Melnikova, S. S., siehe Bagdasarov, K. N.
de Mende, S., siehe Legoux, Y.
Merikanto, B., siehe Kinnunen, J.
Mével, N., und Lacruche, B. Volumetrische Bestimmung von Kalium nach Fällung als Tetraphenyloborat 432
Mills, I. A., siehe McFarren, E. F.
Modreanu, F., siehe Fişel, S.
Mösenthin, H., siehe Bode, H.
Moll, Dalmer, v. Dobeneck, H. H., Domagk, G. und Laquer. Bestimmung von Vitamin A in Lebertran 284
Molnár, I., siehe Krausz, I.
Morand, A. M., und Kiehl, M. Analyse von Silicaten 358
Morisue, T., siehe Wada, H.
Moriwaki, T., siehe Katsuki, H.
Morton, R. A., und Stubbs, A. L. Bestimmung von Vitamin A in Lebertran 284
Mottier, M., und Potterat, M. Untersuchung von Farbstoffen in Arzneimitteln 371
Moyer, J. D., und Isbell, H. S. Strukturbestimmung klinisch verwendeter Dextrane 293
Mozgovaja, T. A., siehe Švangiradze, R. R.
Mueller, H. F., Larson, T. E. und Lennarz, W. J. Identifizierung und Bestimmung organischer Säuren in Wasser 350
Mulder, J. L., siehe Maurice, M. J.
Muratti, J., siehe Ašperger, S.
Murayama, T., siehe Tanaka, N.

Nadeždina, L. S., und Razumova, V. P. Bestimmung geringer Bleimengen in reinen Metallen und Ferrolegierungen 356
Nangniot, P., und Melamed, N. Bestimmung von Nicotin in verschiedenen Tabakpflanzen 370
Nerheim, A. G. Wirksamkeit von Drehbandkolonnen 347
Neuninger, H., siehe Derkosch, J.
Nickless, G., siehe Pollard, F. H.
Nikonova, M. P., siehe Poluektov, N. S.
Nilsson, K., siehe Kirsten, W. J.
Noble, C. M., siehe Harlow, G. A.
Nodop, G. Gaschromatographische Analyse von Reinstäthylen 120 [Or]
dal Nogare, S., und Safranski, L. W. Leistungsfähigkeit einiger moderner analytischer Trenn- und Bestimmungsverfahren 409
Nonowa, D. C. Photometrische Bestimmung von Calcium mit Pikrolonsäure und Methylenblau 256
Nordlander, S., siehe Bonnichsen, R.
van Norren, R. W., siehe Agterdenbos, J.
Noto la Diega, G. Hydrolyse von Cellulose in starker Schwefelsäure 274
Novák, J., siehe Doležal, J.
Nunes da Costa, M. J. und Guedes de Carvalho, R. A. Trennung von Metaboraten, Tetraboraten und Perboraten 434

Oehme, F. Kontrolle der Reinheit und der Stabilität von Dimethylformamid 343
Ogilvie, J. L., Simmons, M. C., und Hinds jr., G. P. Gasverteilungschromatograph 418
Ognianov, I., und Lesseva, I. Bestimmung von Azulen im Öl von Matricaria Chamomilla 373
Olsen, A. L. Heizbare Küvette für IR-Spektroskopie bei höheren Temperaturen 430.
Onstott, E. I., und Brown, C. J. Bestimmung kleiner Mengen Terbium 436
Opel, P. H., siehe Ardelt, H. W.
Oreskes, I., siehe Saifer, A.
O'Sullivan, D. G., und Sadler, P. W. Papierchromatographische R_f-Werte polarer Benzolabkömmlinge 454

Parker, C. A., und Barnes, W. J. Fluorimetrische Untersuchungen an einer vielseitig verwendbaren Meßanordnung 346
Pasovskaja, G. B. Eine konduktometrische Bestimmung von Aluminium 258
Partovský, V. Bestimmung von Niob und Tantal nebeneinander 262
Patterson, S. J., und Savage, R. I. Trennung von Dextrose und Maltose in stärkeverarbeitenden Produkten 369
Paulik, F., siehe Erdey, L.
Peattie, C. G., und Rogers, L. B. Bestimmung von Submikromengen Samarium 436
Pella, E. L., siehe Fernández-Segura, A.
Pelzer, H., und Staib, W. Elektrophoretische Bestimmung von Steroidkonjugaten 295

Peter, A., und Coursier, J. Strom-Spannungskurven an Ionenaustauschern 420
Petříková, H., siehe Hrdý, O.
Petscha, P., siehe Wachs, W.
Pezold, F. A. Bestimmung der Lipoproteine in Humanserum und Ultrazentrifugaten 290
Pfennigsdorf, G., siehe Holtz, F.
Pfleiderer, G., siehe Wieland, Th.
Phifer, L. H., siehe Dux, J. P.
Phillips, G. Bestimmung von Plutonium in Plutonium-Thoriumlegierungen 439
Pickett, E. E., und Hankins, B. E. Bestimmung von Metallen in Bodenproben, Pflanzenaschen und Nahrungsmitteln 362
Pilz, W. Bestimmung des Pflanzenschutzmittels Metasystox-i I. Mitteilung Die Gehaltsbestimmung in technischen Produkten und Formulierungen 241 [Or]
Piper, I., siehe Woodside, J. M.
Pircio, A., siehe Walaszek, E. J.
Plantin, L. O., siehe Birke, G.
Plimmer, J. R., siehe Carruthers, W.
Plöttner, K., siehe Heilmeyer, L.
Pollard, F. H., McOmie, J. F. W., Banister, A. J., und Nickless, G. Papierchromatographische Abtrennung kleiner Mengen von zwei- und drei-wertigem Eisen 443
Poluektov, N. S., Nikonova, M. P., Leiderman, C. A. und Lauer, G. S. Flammenphotometrische Bestimmung des Strontiums in Erzen 359
Pons jr., W. A., und Guthrie, J. D. Bestimmung von Schwefel und Phosphor in Eisen 354
Ponsold, W., siehe Holtz, F.
Ponting, K. W., siehe Kemp, W. P.
Pontius, D., siehe Zimmermann, W.
Popa, L., siehe Popper, E.
Popa Crăciuneanu, R., siehe Popper, E.
Popescu, O., siehe Cerchez, V.
Popper, E., Ariton, N. und Popa Crăciuneanu, R. Gravimetrische Bestimmung von Blei 261
Popper, E., Junie, V. und Popa, L. Mikrobestimmung von Blei 261
Posternak, T., siehe Sutherland, E. W.
Potěšilová, H., siehe Preininger, V.
Potter, E. F., siehe Hunter, I. R.
Potterat, M., und Eschmann, H. Bestimmung von Zucker 281. — Siehe auch Mottier, M.
Poulsen, K. G., siehe Villadsen, J. V.
Prabhu, K. A., siehe Shukla, J. P.
Preininger, V., Potěšilová, H. und Šantavý, F. Polarographisches Verhalten von heterocyclischen Oxoverbindungen 456
Preininger, V., und Šantavý, F. Polarographie von Veratrumalkaloiden 377
Přibil, R. Komplexometrie 426. — Selektivität komplexometrischer Titrationen 426
Přibil, R., Körbl, J., Kysil, B. und Vobora, J. Komplexometrische Bestimmung von Calcium in eisenhaltigem Material 356
Price, E. A., siehe Carr, F. H.
Priestley jr., L. J., siehe Haskin, J. F.
Proctor, W. G. Chemicals Analysis by Means of Nuclear Magnetic Resonance 127 [Or]
Pungor, E., siehe Schulek, E.
Purdy, W. C., siehe de Thomas, A. V.

Quick, R. H. Papierchromatographische Analyse von Zucker 272

Rachmilewitz, M., siehe Grossowicz, N.
Radcliff, L. G., und Sharples, E. H. Bestimmung von Cumarin 277
Ramírez-Muñoz, J., siehe Burriel-Martí, F
Rancke-Madsen, E., und Kjaergård, T. Bestimmung von Phosphorsäure 457
Rao, Bh. S. V. Raghava, siehe Gopalakrishna, V.
Rao, D. V. Ramana. Oxinkomplex des Molybdäns 263
Rao, G. Gopala, und Somidevamma, G. Ferrimetric Determination of Phosphite Catalysis by Palladium Chloride 391 [Or]
Rappen, L. Bestimmung der Hauptbestandteile technischer Phenolgemische 366. — Siehe auch Marx
Rast, K. Schmelzpunktbestimmung auf 0,1 Grad 341
Rath, C. E., und Finch, C. A. Bestimmung des Eisenbindungsvermögens von Serum 289
Raupp, G. Wahl der stationären Phase für die qualitative gaschromatographische Analyse 135 [Or]
Razumova, V. P., siehe Nadeždina, L. S.
Reichelt, J., und Sarsunova, M. Identifizierung von Alkaloiden in Tinkturen und Extrakten 376

Reinbothe, H. Verwendung von Anionenaustauschern zur Trennung und Bestimmung organischer Säuren 340
Reinhold, J. G. Durchführung der Serumanalyse 285
Reis, N. V. Mikrobestimmung von Thallium in Harn, Blut und Faeces 288
Reiser, P. L., siehe Sverak, J.
Reiss, R. Quantitative Bestimmung von Hydrazobenzol mit alkalischer Permanganatlösung 402 [Or]
Remport-Horvath, Z., siehe Körös, E.
Rengstorff, G. W. P., siehe Heffelfinger, R. E.
Rentschler, H., Tanner, H., und Dejung, P. Zuckerbestimmung mit ÄDTA nach Potterat-Eschmann 281
Reuter, A., Johne, K. O. und Lieb, J. Beitrag zur Analyse polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe in den Abgasen von Dieselmotoren 335 [Or]. — Siehe auch Johne, K., sowie Marterstock
Reuther, K.-H., siehe Bayer, E.
Rieder, H. P. Analyse von Mischungen von Benzoesäure und Hippursäure 456
Riemann III, W., siehe Beukenkamp, J., sowie Breyer, A., Sargent, R., und Sherma, J.
Rittner, W., siehe Ziegler, M.
Robertson, G. I., Jett, L. M. und Dorfman, L. Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Substanzen 444
Robson, W., siehe Mayaes, P. A.
Rodríguez de la Peña, M., siehe Burriel-Martí, F.
Rodwell, V. W., Towne, J. C., und Grisolia, S. Bestimmung von 2,3-Diphosphoglycerinsäure 291. — Siehe auch Towne, J. C.
Rogers, L. B., siehe Peattie, C. G.
Romjin, G. Hypojoditmethode zur Bestimmung von Kondensationsprodukten 369
Roselius, L., siehe Cremer, E.
Rosenwald, R. H. Bestimmung von Disulfiden 366
Rozenbljum, E. N., siehe Tenkovcev, V. V.
Runti, C., und Galinberti, S. Nachweis und Bestimmung des Arzneimittels 2-Amino-4-methylpyridin 374
Ruziczka, W. Verfahren zur Bestimmung der Viscosität 426
Sadler, P. W., siehe O'Sullivan, D. G.
Safranski, L. W., siehe Dal Nogare, S.
Sagromsky, H. Chlorophyllbestimmung an zwei Vaucheria-Arten 365
Saifer, A., und Kaemmerer, O. F. Bestimmung von Cholesterin 294
Saifer, A., und Oreskes, I. Trennung von Isothiocyanaten 453
Sajó, L. Analyse von Silicaten 358
Sakamoto, Y., siehe Wada, H.
Sakuma, Y., siehe Tanaka, N.
Salei, P. I. Bestimmung des Carotins im Blutserum 294
Salgó, É., siehe Kőszegi, D.
Salhanik, H. A., siehe Berliner, D. L.
Salmang, H. Analyse von Silicaten 357
Samuelson, O., und Gärtner, F. Bestimmung des Xanthogenatgehaltes von Viscoselösungen 367
Sanders, R. M., siehe Helmer, O. M.
Sankin, A., Martin, C. C., und Lipkin, M. R. Formel zur Umrechnung von mittleren Dispersionen 410
Sano, H. Bestimmung von Titan, Germanium, Zirkonium, Zinn und Thorium 261
Sant, B. R. Tüpfelnachweis von Hydrazin 261
Šantavý, F., siehe Preininger, V.
Sargent, R., und Rieman III, W. Trennung von organischen Stoffgemischen 455. — Trennung aliphatischer und Polyglykoläther durch Aussalzchromatographie 420
Sarsunova, M., siehe Reichelt, J.
Savage, R. I., siehe Patterson, S. J.
Sawicki, E. Nachweis aromatischer Acylamine 451
Schafer, E. G. E., siehe Schmall, M.
Scharf, R., siehe Lassner, E.
Schauenstein, E., siehe Bayzer, H.
Scherhaufer, A. M. Zur Bestimmung des Selens mit Eisen(II)-sulfat 327 [Or]
Schild, W., siehe Staib, W.
Schiller, P., siehe Tölgyessy, Gy.
Schmall, M., Wollish, E. G., und Schafer, E. G. E. Chromatographische Technik zur Bestimmung von Alkaloiden 377. — Siehe auch Colarusso, R. J.
Schmidt, G. Quantitative papierchromatographische Bestimmung ungesättigter Tettsäuren 459
Schneyder, J. Maßanalytische Bestimmung von Phosphorsäure in Weinasche 457. — Sulfatbestimmung im Wein 457. — Bestimmung der „wahren Aschenalkalität" 458

Schneyder, J., und Epp, F. Maßanalytische Bestimmung der Kohlensäure im Wein 457
Schöniger, W. Analyse von halogenhaltigen Verbindungen 447
Schomburg, G. Zur quantitativen Auswertung von Fraktogrammen der Verteilungschromatographie. Wärmeleitfähigkeitsmethode 147 [Or]
Schriever, K., Bamann, E., und Toussaint, R. Bildung des Phosphormolybdänblaukomplexes und seine Bedeutung für die photometrische Phosphatbestimmung 262
Schuhknecht, W. Anwendungsmöglichkeiten gaschromatographischer Trennverfahren 413
Schulek, E., Pungor, E., und Trompler, J. Mikrochemische Tensionsmessungen von Phenol 454
Schuster, H., siehe Seelkopf, C.
Schwenk, U., und Weber, E. Ersatz der Podbielniak-Destillation durch eine Kombination von Gaschromatographie und Gravimetrie 159 [Or]
Scribner, B. F., siehe Corlis, C. H.
Seelkopf, C., und Schuster, H. Bestimmung von Aminosäuren in einigen wichtigen Speisepilzen 282
Seher, A. Bestimmung der Peroxydzahl 458
Sen, R. N., und Chakravarti, D. Bestimmung von Cumarin 277
Sen Gupta, A. K. Gravimetrische Bestimmung von Beryllium in Beryll 359
Sen Sarma, K. P., siehe Dutt, N. K.
Serrano-Berges, L., und Herrero-Lancina, M. Bestimmung von Oxin, Oxinderivaten und einigen Metalloxinaten 343
Shafer, E. G. E., siehe Colarusso, R. J.
Shapiro, L., und Brannock, W. Analyse von Silicaten 357
Sharples, E. H., siehe Radcliff, L. G.
Sherma, J., und Rieman III, W. Trennung von 4 Phenolen und 6 aliphatischen Alkoholen 454
Shettles, L. B., siehe Dische, Z.
Shine, H. J., Snell, R. L., und Trisler, J. C. Analyse von Hydrazoverbindungen 455
Shukla,, J. P. Jolly, S. C., und Prabhu, K. A. Bestimmung reduzierender Zucker 460
Siegel, H., siehe Fiebig, E. C.
Simmons, M. C., und Snyder, L. R. Gerät zur Ausführung einer 2-Stufen-Gaschromatographie 337. — Siehe auch Ogilvie, J. L.
Singewald, A. Zur Farbreaktion von Anhydrobisindandion Mikrobestimmung von Fettaminen bei der Kalisalz-Aufbereitung 219 [Or]
Skalska, S., und Held, S. Bestimmung von Spuren Bor in Graphit, Kohle und Koks 365
Školman, Je. Je., und Vorošilova, N. M. Analyse des Phthalsäureanhydrids 276
Slater, T. F. Bestimmung kleiner Mengen Lactose in Milch und biologischem Material 292
Slothouwer, F. M., siehe van Dijk, C. P.
van Slyke, D. D., MacFadyen, D. A. und Hamilton, P. Titrimetrische Bestimmung von Aminosäuren 290
Snell, E. E., siehe Kalyankar, G. D.
Snell, R. L., siehe Shine, H. J.
Snyder, L. R., siehe Simmons, M. C.
Sobel, A. E., und Werbin, H. Bestimmung von Vitamin A in Lebertran 284
Sobel, Ch., siehe Henry, R. J.
Sols, A., und de la Fuente, G. Glucoseoxydase in der Analyse 273
Solymosi, F., siehe Csányi, L. J.
Somidevamma, G., siehe Rao, G. Gopala
Sommer, L. Spektrophotometrische Titanbestimmung mit Chromotropsäure 299 [Or]
Somogyi, M. Bestimmung von reduzierenden Zuckern in Melasselösungen 460
Spanyár, P., Kevei, E., und Kiszel, M. Bestimmung von Benzoesäure in Lebensmitteln 283
Speyer, E. Bestimmung von Nucleasen 298
Staib, W., und Schild, W. Fraktionierung der neutralen 17-Ketosteroide aus Harnextrakten 296. — Siehe auch Pelzer, H.
Štefl, M. Aufschluß von Silicaten 358
Stein, H., siehe Cheronis, N. D.
Steinberg, D., siehe Markovitz, A.
Stentzel, L., siehe Hromatka, O.
Stephen, W. I., siehe Belcher, R.
Stevenson, D. G. Bestimmung von Polyoxyäthylenestern in Backwaren 281
Stock, J. T. Potentiometrische Titrationen geringer Volumina nichtwäßriger Lösungen 421. — Titrimeter für die differentielle Potentiometrie und Dead stop-Titrationen 431

Strain, H. H. Gerät zur kontinuierlichen Elektrochromatographie 430
Strickland, R. D., und Maloney, C. M. Bestimmung des eiweißgebundenen Jods im Serum 288
Stricks, W., und Kolthoff, I. K. Polarographische Technik 425
Stubbs, A. L., siehe Morton, R. A.
Stupnikova, N. I., siehe Zykov, S. I.
Sütö, J., siehe Holló, J.
Sully, D. B. Bestimmung der Peroxydzahl 458
Sumizu, K., siehe Katsuki, H.
Sunderman, D. N., und Meinke, W. W. Radiochemische Trennung von Barium, Strontium, Calcium und Silber 256
Šuter, L. M., und Berkmann, Ja. P. Bestimmung von Phenol-Hydroxylgruppen in Phenolalkoholen und Resolharzen 368
Sutherland, E. W., Posternak, T. und Cori, C. F. Bestimmung von 2,3-Diphosphoglycerinsäure 291
Švangiradze, R. R., und Mozgovaja, T. A. Spektralanalytische Bestimmung von Ca, Mg, Cu, Al, Fe, Ti und B in Silicium von hoher Reinheit 352
Sverak, J., und Reiser, P. L. Gaschromatographischer Nachweis geringer Mengen Äther in Äthylen 338

Tai, H., siehe Hill, Ch. H.
Takahashi, N., siehe Egami, F.
Tanaka, M. Trennung kleiner Mengen Chrom und Molybdän 441.
Tanaka, N. Polarographische Technik 425
Tanaka, N., Koizumi, T., Murayama, T., Kodama, M., und Sakuma, Y. Rotierende Quecksilberelektrode für polarographische und amperometrische Titrationen 425
Tanaka, S., siehe Katsuki, H.
Tandon, J. P., und Mehrotra, R. C. Studies in Bivalent Chromium Salts. Part VII. Estimation of Bivalent Tin, Hexavalent Uranium and Pentavalent Vanadium 314 [Or]
Tanner, H., siehe Rentschler, H.
Taubert, R. Der Interferenzeffekt in der Massenspektrometer-Ionenquelle 164 [Or]
Tenkovcev, V. V., Rozenbljum, E. N., Krjukova, Z. S., und Klebanova, F. M. Bestimmung von Bleisulfat in den aktiven Massen von Bleiakkumulatoren 361
Tenney, H. M. Erfolg gasverteilungschromatographischer Trennungen 413
Ter Heide, R., siehe Bayer, E.
Tesařík, K., siehe Janák, J.
Thode, W. Nachweis von Polyvinylacetat, Diphenyl und anderen Fungiciden auf Citrusfrüchten 464
de Thomas, A. V., und Purdy, W. C. Permanganat-Arsentrioxyd-Titration 429
Thompson, H. W. Infrarotspektrometrie 412
Tiličeev, M. D., und Goisa, E. I. Kryoskopische Bestimmung von in Schwefelsäure unlöslichen Beimischungen in Arenen 277
Tölgyessy, Gy., und Schiller, P. Bestimmung der unlösliche Jodide bildenden Ionen von Silber, Palladium(II) und Kupfer(I) 255
Tolnay, P. Bestimmung des Ammoniakgehaltes von Tabakextrakten 370
Tomlin, D. H., siehe Capindale, J. B.
Toren, P. E., und Heinrich, B. J. Bestimmung von Kohlendioxyd in einem Gasstrom 348
Toussaint, R., siehe Schriever, K.
Towne, J. C., Rodwell, V. W. und Grisolia, S. Mikrobestimmung von 2,3-Diphosphoglycerinsäure 291. — Siehe auch Rodwell, V. W.
Travagli, G., und Mazzoli, G. Analytisch interessante Beobachtungen an Thiazolverbindungen 279
Trisler, J. C., siehe Shine, H. J.
Trompler, J., siehe Schulek, E.
Truhaut, R., und Boudène, C. Mikrobestimmung von Thallium in biologischem Material 287
Turovceva, Z. M., und Chalitov, R. Š. Bestimmung von Sauerstoff und Wasserstoff in Titan 353

Underwood, A. L., siehe Hill, Ch. H.
Uriel, J. Charakterisierung von immunoelektrophoretisch getrennten Fraktionen biologischer Flüssigkeiten 286
Uriel, J., und Grabar, P. Elektrophorese auf Agar-Gel 290

Valjaško, N. A., und Berdičevskij, E. G. Bestimmung von Cumarin 277
Vancea, M., Liteanu, C., und Voluşniuc, M. Rasche Bestimmung von Phosphat 262
van der Laarse, J. D., siehe Dahmen, E. A. M. F.
van der Worm, E. R., siehe Agterdenbos, J.

van Dijk, C. P., siehe unter „D"
van Katwijk, J., siehe unter „K"
van Norren, R. W., siehe Agterdenbos, J.
van Slyke, D. D., siehe unter „S"
Večeřa, M., und Bulušek, J. Mikrobestimmung von Chlor und Brom in organischen Stoffen 447. — Siehe auch Gasparič, J.
Venner, H., und Herb, W. Rundfilter-Papierchromatographie reduzierender Zucker 453
Vernois, J. Papierchromatographische Abtrennung von Protactinium von seinen natürlichen Begleitern 437
Villadsen, J. V., und Poulsen, K. G. Bestimmung von Zinn und Antimon nebeneinander 352
Vobora, J., siehe Přibil, R.
Voinovitch, I. A. Darstellung der Fortschritte auf dem Gebiet der Silicatanalyse 357
Vojíř, V. Polarographische Bestimmung kleiner Mengen strömender Lösungen 341
Voluşniuc, M., siehe Vancea, M.
von Dobeneck, H. H., siehe Moll
von Hintzenstern, G., siehe Kamphenkel, L.
Vorländer, D. Bestimmung von Formaldehyd 369
Vorošilova, N. M., siehe Školman, Je. Je.
de Vries, S. I. Serumeisenbestimmung für die Klinik 288

Wachs, W., und Petscha, P. Bestimmung von Palmsamenfetten in Kakaobutter 459
Wada, H., Morisue, T., Sakamoto, Y. und Ichihara, K. Quantitative Bestimmung von Pyridoxalphosphat 278
Wade, A. P., siehe Edwards, R. W. H.
Wagner, H. Analyse von halogenhaltigen organischen Verbindungen 447.
Walaszek, E. J., und Pircio, A. Bestimmung von Veratrumalkaloiden 377
Wallach, D. P., siehe Grisolia, S.
Walter, D. I. Bestimmung von Sauerstoff in Titan 353
Ward, A. M., siehe Fleck, H. R.
Warren, G. W., siehe Haskin, J. F
Weber, E., siehe Schwenk, U.
Weil-Malherbe, H., und Bone, A. D. Papierchromatographische Trennung von Adrenalin, Noradrenalin und Hydroxytyramin 293
Weisberg, H. F., siehe Kaplan, Ch. M.
Welbon, W. W., siehe Zemany, P. D.
Wennerstrand, B., siehe Kinnunen, J.
Wenzel, W. Bestimmung der Gesamtphosphorsäure im Boden 363
Werbin, H., siehe Sobel, A. E.
Werner, A., siehe Weygand, C.
West, T. S., siehe Bailey, D., sowie Belcher, R.
Westenskow, G., siehe Berliner, D.L.
Wetzel, H. Notiz, über eine Verbesserung der Apparatur von Weygand u. Werner für quantitative Hydrierungen 407 [Or]
Weygand, C., und Werner, A. Apparatur zur Hydrierung 407
White jr., H. J. Anwendung von radioaktiven Isotopen in der Faserforschung 368
Wickberg, B., siehe Lindberg, B.
Wieland, Th., und Kracht, W. Bestimmung von mehrkernigen Aromaten 349
Wieland, Th., und Pfleiderer, G. Chromatographische Technik 295
Williams, A. F. Bestimmung von Thorium in Erzen 361
Williams, jr., C. A., siehe Grabar, P.
Williams, K. T., siehe Bevenue, A.
Williams, S. M., siehe Liddell, H. F.
Winsauer, K., siehe Bayzer, H.
Winterburn, J., siehe Hayes, O. B.
Witten, B., siehe Hanker, J. S.
Wode, G., siehe Holm, U.
Wolfson, W. Q., Cohn, C., Calwary, E. und Ichiba, F. Fraktionierung von Serumproteinen 285
Wollish, E. G., siehe Colarusso, R. J., sowie Schmall, M.
Woodside, J. M., Piper, I. und Leary, J. B. Bestimmung von Isoniazid und Cycloserin 374
van der Worm, E. R., siehe Agterdenbos, J.
Wreath, A. R., siehe Bernhart, D. N.
Wunderly, Ch. Methode und Ergebnisse der Immunoelektrophorese in Agar-Gel 285
Wyld, G. E. A., siehe Harlow, G. A.

Xavier, J. 2-Mercaptobenzimidazole (2-Benzimidazolethiol) as a Colorimetric Reagent for Palladium 250 [Or]

Yamaguchi, N., siehe Araki, S.
Yamamura, S. S., siehe Fritz, J. S.

Yarborough, V. A., siehe Haskin, J. F.
Yokoyama, Y. Spektrochemische Bestimmung von Arsen, Antimon, Wismut, Zinn und Blei 440

Zaffaroni, A. Papierelektrophoretische Trennungen 296
Zelenka, S., und Kopřiva, B. H. Einfluß verschiedener Klärmittel auf die polarimetrische Stärkebestimmung 460
Zemany, P. D., Welbon, W. W., und Gaines jr., G. L. Bestimmung von Kaliumspuren 433
Ziegler, M. Die photometrische Bestimmung des Kupfers mit Violursäure 387 [Or]
Ziegler, M., und Rittner, W. Die Trennung des Molybdäns von Vanadium durch Anionenaustauscher als Thioglykolatkomplex und die photometrische Bestimmung des Vanadiums mit Thioglykolsäure 310 [Or]
Zimmermann, H. K., siehe Dawson, L. R.
Zimmermann, W., Anton, H. U. und Pontius, D. Chromatographische Trennung von 17-Ketosteroiden 297
Zörner, A. Bestimmung des Schwefelgehaltes fester Brennstoffe 365
Zvjagincev, O. E., und Kulak, A. I. Bestimmung von Gold und Platinmetallen in affiniertem Silber und kathodischem Nickel 351
Zweig, G., siehe Block, R. J.
Zykov, S. I., und Stupnikova, N. I. Bestimmung der Isotopenzusammensetzung des Bleis in verschiedenen Mineralien 360

Sachverzeichnis

(Die Salze sind bei den betreffenden Metallen zu suchen.
Die mit [L] bezeichneten Stellen sind Literaturbesprechungen)

Abgase von Dieselmotoren, Bestimmung polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe 335; von 3,4-Benzpyren 349
Abreißbogen, spektroskopisches Verhalten von Kupferlegierungen 409
Abwasser, Bestimmung von Gold, Platin, — Palladium und Rhodium 358;
Acetaldehyd, Färbung mit Bindon 224; Abtrennung 420
Acetale, gaschromatographische Trennung 413
Acetamid zum Imprägnieren der Papiere bei der Trennung einwertiger Phenole 275
Acetanilid, Schmelzpunktsbestimmung 342
Acet-anthranilsäure, Schmelzpunktsbestimmung 342
Acet-dichloranilide, Schmelzpunktsbestimmung 342
Acetmesidid, Schmelzpunktsbestimmung 342
Aceton, Färbung mit Bindon 224; gaschromatographisches Verhalten 154; Rückhaltevolumen 142; Bestimmung 148, 149, 150; in Gemischen 429
Acetonitril, Färbung mit Bindon 224; Rückhaltevolumen 138,143; Lösungsmittel für die Polarographie an der Quecksilberelektrode 423; Bestimmung in Gemischen 429
Acetonylaceton, Rückhaltevolumen 146
Acetophenon, Färbung mit Bindon 224
Acet-pseudocumidid, Schmelzpunktsbestimmung 342
Acet-p-toluidid, Schmelzpunktsbestimmung 342
Acetylaceton, Färbung mit Bindon 224; Rückhaltevolumen 145
Acetylcholinesterase-Aktivität, Bestimmung 298
Acetyldiphenylamin, Schmelzpunktsbestimmung 342
Acetylen, Bestimmung 268; Analyse aus Gasgemischen 60
Acetylenhaltige Gasgemische, Analyse 57
Acetylenverbindungen, Analyse aus Gasgemischen 60
Acidität, Einfluß auf die Bestimmung von Säuregemischen mit Tetra-n-butylammoniumhydroxyd 422
Acrolein, Rückhaltevolumen 142
Acrylnitril, Rückhaltevolumen 138, 143
Acrylsäureäthylester, Rückhaltevolumen 143
Acrylsäuremethylester, Rückhaltevolumen 143

Acylamide, Nachweis aromatischer Acylamide 451
Adrenalin, Abtrennung 293
Adsorptionschromatographie auf dünnen Schichten, Anwendungsmöglichkeiten 413
ÄDTA-Titrationen, Übersicht 426, 427; Anwendungen 427; Selektivität von Titrationen 426; Endpunktsbestimmung 427
L-Äpfelsäure, Bestimmung in Wasser 350
Äthan, Massenspektrum 90; Bestimmung 79, 162; in technischen Mischungen 67,; Analyse aus Gasgemischen 60; Nachweis in Reinstäthylen 124
Äthanol, Eigenschaften 213; Färbung mit Bindon 224; Rückhaltevolumen 143; Bestimmung 150; in Gemischen 429
Äthanolamine, Analyse 270
Äthen, Bestimmung 79
Äther, gaschromatographische Analyse 183; Rückhaltevolumina 138; Nachweis in Äthylen 338
Ätherische Öle, Auftrennung 5; Bestimmung von Azulen im Öl von Matricaria Chamomilla 373
Äthylacetat, gaschromatographisches Verhalten 154; Bestimmung 150; Analyse 207
Äthyläther, Färbung mit Bindon 224
Äthylanisole, Siedepunkte 12
Äthylbenzol, Rückhaltevolumen 138, 145; Bestimmung 149; Analyse 191, 199
Äthylbuten, Bestimmung in Crackprodukten von Gasolin 414
Äthylcyclopentan, Abtrennung 416
Äthylen, Massenspektrum 90; Bestimmung 162; gaschromatographische Untersuchung 152; Analyse von Reinstäthylen 120; Analyse aus Gasgemischen 60; Nachweis von Äther in Äthylen 338
Äthylenchlorid, gaschromatographische Analyse 183
Äthylendiamintetraacetat zur Bestimmung von Palladium 444; von Zukkern 281
Äthylenglykol, Rückhaltevolumen 146
Äthylenglykolmonoäthyläther, Rückhaltevolumen 145
Äthyl-N-2-fluorenylthiolcarbaminat, Nachweis und Farbreaktion 452
Äthyl-3-fluorothiolcarbanilat, Nachweis und Farbreaktion 452
Äthyl-methylphenole, Abtrennung 275
Äthylpentan, Abtrennung 416
Äthylphenetole, Siedepunkte 12
Äthylphenole, Siedepunkte 12; Abtrennung 70, 275;
Agar-Gel, Ergebnisse der Immunoelektrophorese in Agar-Gel 285
Akkumulatoren, Bestimmung von Bleisulfat in Bleiakkumulatoren 361
Aktinium, spektrometrische Untersuchung 437
Aktivierungsanalyse, Einsatz von Radionukliden 426
Aldehyde, Rückhaltevolumina 138; gaschromatographische Trennung 413; Mikrobestimmung flüchtiger Aldehyde 450; Trennung als Eisen(III)-hydroxamsäurekomplexe 450; Trennung von Ketonen 420
Aliphatische Äther, Trennung durch Aussalzchromatographie 420
Aliphatische Aldehyde, spektralphotometrische Trennung als Eisen(III)-hydroxamsäurekomplexe 450
Alizarin-Thoriumlack bei der Bestimmung von Fluor 442
Alkadiene, gaschromatographische Trennung 413
Alkaloide, Bestimmung in Tinkturen und Extrakten 376; in biologischem Material 377
Alkene-(1), gasverteilungschromatographische Trennung 413
Alkine-(1), gaschromatographische Trennung 413
Alkohole, Rückhaltevolumina 138; gaschromatographische Analyse 140,183; Bestimmung von C_1-C_5-n-Alkoholen 409; gaschromatographische Trennung verschiedener Alkohole 413; Abtrennung aliphatischer Alkohole von Phenolen 454
Alkyl-ammoniumchloride, Bestimmung 409
Alkylbenzole, gaschromatographische Trennung 413
Alkylcyclohexane, gaschromatographische Trennung 413
Alkylcyclopentane, gaschromatographische Trennung 413
Allopregnantriol, Bestimmung 297
Allylisothiocyanat, Trennung und Identifizierung 453
2-Allylpseudothiohydantoin, Farbreaktion 279
Aluminium, spektralanalytische Bestimmung 352; konduktometrische Bestimmung 258; polarographische Bestimmung 423; komplexometrische Bestimmung 344; Bestimmung mit neuem Reagens 434; Abtrennung 430;

Bestimmung kleiner Mengen neben Titan 258; Bestimmung im Eisen 354; Bestimmung von Kupfer neben Aluminium in technischen Produkten 390; von Palladium neben Aluminium 397
Aluminiumoxyde, Überprüfung der Trennungsmethoden in Ventilschichten 379
Aluminiumpulver zum Aufschluß von Silicaten 358
Aluminon und Ferron, Reagentien auf Aluminium 434
Ameisensäure, Rückhaltevolumen 144; gaschromatographische Trennung 413; Bestimmung in Wasser 350
Ameisensäureäthylester, Rückhaltevolumen 142
Ameisensäuremethylester, Rückhaltevolumen 142
Amine, Unterscheidung von α-Aminosäuren und Aminen 272
2-Amino-4-methylpyridin, Bestimmung 374
m-Aminophenol, Bestimmung in p-Aminosalicylsäure 373
β-Amino-picolinsäure als Reagens für Palladium 394
Aminosäuren, Bestimmung in Pilzen 282; Bestimmung von Peptiden in Gegenwart freier Aminosäuren 290
α-Aminosäuren, Unterscheidung von Aminen 272
p-Aminosalicylsäure, Bestimmung von m-Aminophenol 373
Aminoverbindungen, Untersuchung aromatischer Aminoverbindungen 346
Ammoniak, Bestimmung in Tabakextrakten 370; Bestimmung der Äthanolamine neben Ammoniak 271
Ammonium, Reaktion mit Dipikrylamin 254; Störung bei der Kaliumbestimmung 432
Ammoniumchlorid, Bestimmung 324
Ammoniumnitrat, Bestimmung 324
Ammoniumsulfat, Bestimmung 324
Ammoniumverbindungen, Bestimmung durch Oxydation 320
Amperometrie, Verwendung der rotierenden Quecksilbertropfelektrode in der Amperometrie 425
Ampullen, Bestimmung von Iproniazid 375
Amylalkohol, Färbung mit Bindon 224; Abtrennung 454, 455
prim. n-Amylalkohol, Rückhaltevolumen 145
Anästhesiemischungen, gaschromatographische Analyse 371
Analyse, Leistungsfähigkeit von Trenn- und Bestimmungsverfahren 409; Kombination physikalischer Meßverfahren bei chemischen Analysen 49; chemische Analyse durch kernmagnetische Resonanz 127; Korrektur der inversen Matrix bei massenspektrometrischen Analysen 30; Untersuchungen mit dem Röntgendiffraktometer 412; Verwendung des Fällungsaustausches 345; Untersuchung von Mehrkomponentensystemen 10; Auswertung, Fehler und Fehlerkritik bei physikalischen Analysen 80; Lötrohrproben in der qualitativen anorganischen Analyse 428; Störung des Trennungsganges durch Borationen 428; Verwendung von Glucoseoxydase 273
Analysenlampe, Anwendung einer UV-Analysenlampe 346
Androsteronsulfat, Bestimmung 295
Anhydrobisindandion, Farbreaktion 219
Anilin, Rückhaltevolumen 146; Oxydierbarkeit mit alkalischer Permanganatlösung 404; Bestimmung in Gemischen 276
Aniline, R_f-Werte substituierter Aniline 454
Anionenaustauscher zur Trennung und Bestimmung organischer Säuren 340
Anisol, Siedepunkt 12; colorimetrische Bestimmung 455; gaschromatographische Abtrennung 418; Bestimmung in Benzol 455
Anorganische Analyse, Lötrohrproben in der anorganischen Analyse 428
Anorganische Basen, Titrationen 429
Anorganische Ionen, Bestimmung in Speichel 287
Anthracen, Identifizierung in Abgasen von Dieselmotoren 335
Anthrylacetamid, Nachweis und Farbreaktion 451
Anthrylurethan, Nachweis und Farbreaktion 451
Antimon, Bestimmung 440; in Legierungen 352; im Eisen 354; Bestimmung verschiedener Metalle in hochgereinigtem Antimon 353; von Palladium neben Antimon 397
Antimonchlorid, Farbreaktion mit 2-Amino-4-methylpyridin 374
APANS-Reagens zur Bestimmung von Thorium in Erzen 360
Apotryptophanase zur Bestimmung von Pyridoxalphosphat 278
Arabinose, Abtrennung 453

Arene, kryoskopische Bestimmung von in Schwefelsäure unlöslichen Beimischungen 277
Argon, Bestimmung 79
Aromastoffe, gaschromatographische Analyse künstlicher und natürlicher Aromastoffe 1
Aromaten, gaschromatographische Analyse 139; höherer Aromaten 183
Aromatische Aldehyde, spektralphotometrische Trennung als Eisen(III)-hydroxamsäurekomplexe 451
Aromatische Aminoverbindungen, fluorimetrische Bestimmung 346
Aromatische Kohlenwasserstoffe, Bestimmung von in Schwefelsäure unlöslichen Beimischungen 277
Arsen, Bestimmung 440; Abtrennung 430; Bestimmung in Antimon 353; im Eisen 354; Bestimmung von Palladium neben Arsen 397
Arsenat, Bestimmung von Palladium neben Arsenat 397
Arsenate, Fällung 345
1-(o-Arsenophenylazo)-2-naphthol-3,6-disulfonsäure, Bestimmung von Thorium in Erzen 360
Arsentrioxyd-Permanganat-Titration, Untersuchung 429
Arylmethyläther, gaschromatographische Trennung 418
Arzneimittel, Untersuchung künstlicher und natürlicher Farbstoffe 371
Ascensil, Bestimmung von 2-Amino-4-methylpyridin 374
Aschenalkalität, Bestimmung 458
Ascorbinsäure, Anwendung in der Komplexometrie 427; Bestimmung der Gesamtascorbinsäure 463; Bestimmung in Obsterzeugnissen 463
Aussalzchromatographie, Anwendungen 420; Trennung aliphatischer und Polyglykoläther 420
Auswertung von physikalischen Analysen 80
Azoxin Scharlachlack C, Anwendung in der Komplexometrie 427
Azulen, Bestimmung in Matricaria Chamomilla 373

Backwaren, Bestimmung des Eigehaltes 462; von Polyoxyäthylenestern 281
Barium, Abtrennung 256; radioaktiver Isotope 434; Bestimmung von Palladium neben Barium 397
Basen, Titration organischer und anorganischer Basen 429
Basische Gifte, Bestimmung in biologischem Material 377
Baumwolle, Zersetzung mit Salpetersäure 364
Benzaldehyd, Färbung mit Bindon 224; Rückhaltevolumen 146
Benzamid, Schmelzpunktsbestimmung 342
Benzanilid, Schmelzpunktsbestimmung 342
Benzchloranilide, Schmelzpunktsbestimmung 342
Benz-2,5-dichloranilid, Schmelzpunktsbestimmung 342
Benzedrin, Bestimmung 378
11,12-Benzfluoranthen, Identifizierung in Abgasen von Dieselmotoren 335
Benzidin, Anwendung in der Komplexometrie 427
2-Benzimidazolthiol als Reagens auf Palladium 250
Benzmesidid, Schmelzpunktsbestimmung 342
Benzoesäure, Halbstufenpotential 424; Bestimmung in Mischungen 456; in Lebensmitteln 283
Benzoesäuremethylester, Rückhaltevolumen 146
Benzol, Eigenschaften 213; Färbung mit Bindon 224; gaschromatographisches Verhalten 154; Rückhaltevolumen 138, 143; Analyse 191, 199, 207; gaschromatographische Analyse 183; Bestimmung 148, 149, 418; Bestimmung von Anisol 455
Benzolabkömmlinge, R_f-Werte polarer Benzolabkömmlinge 454
3-Benzolsulfonylaminodibenzothiophen, Nachweis und Farbreaktion 451
2-Benzoylaminofluoren, Nachweis und Farbreaktion 452
1-Benzoylaminonaphthalin, Nachweis und Farbreaktion 452
Benzoyl-diphenylamin, Schmelzpunktsbestimmung 342
1,12-Benzperylen, Identifizierung in Abgasen von Dieselmotoren 335
Benz-pseudocumidid, Schmelzpunktsbestimmung 342
3,4-Benzpyren, Identifizierung in den Abgasen von Dieselmotoren 335, 349
Benz-p-toluidid, Schmelzpunktsbestimmung 342
Beryll, Schnellbestimmung von Beryllium 359
Beryllium, Schnellbestimmung in Beryll 359; Bestimmung von Palladium neben Beryllium 397
Beweglichkeiten, Berücksichtigung des elektroosmotischen Effekts bei der

papierelektrophoretischen Bestimmung von Beweglichkeiten 421
Bindon, Farbreaktion 219
Bindschedlers Grün, Anwendung in der Komplexometrie 427; zur Analyse von Hydrazoverbindungen 455
Biologische Flüssigkeiten, Charakterisierung von immunoelektrophoretisch getrennten Fraktionen 286; Bestimmung von Na, K, Ca und Mg 411
Biologisches Material, Bestimmung von verschiedenen Metallen 279; von Thallium 287; von Lactose 292; basischer Gifte 377
Biuret, bei der Bestimmung von Serumproteinen 289
Blei, Bestimmung 440; Mikrobestimmung 261; rasche gravimetrische Bestimmung 261; quantitative Bestimmung durch innere Elektrolyse 246; polarographische Bestimmung 423; Bestimmung in Lebensmitteln und biologischem Material 279; geringer Mengen in reinen Metallen und Ferrolegierungen 356; Bestimmung in Elektrolytzink 425; im Eisen 354; Bestimmung der Isotopenzusammensetzung in verschiedenen Mineralien 360; Störung bei der Kaliumbestimmung 432; Bestimmung von Palladium neben Blei 397
Bleiakkumulatoren, Bestimmung von Bleisulfat in aktiven Massen 361
Blei(IV)-oxyd bei der Bestimmung von Blei durch innere Elektrolyse 246
Bleisulfat, Bestimmung in aktiven Massen von Bleiakkumulatoren 361
Blut, Bestimmung von Thallium 288; von Ketonkörpern 289; von Pyridoxalphosphat 278
Blutserum, Bestimmung von Na, K, Ca und Mg 411; von Carotin 294
Boden, Bestimmung von Bor 363; der Phosphorsäure 363
Bodenextrakte, Bestimmung von Phosphorsäure 364
Bodenproben, Bestimmung von Metallen 362
Bor, spektralanalytische Bestimmung 352; Bestimmung als Bor-Benzoinkomplex 346; Bestimmung im Eisen 354; in Turmalin oder Glas 358; in Böden und Pflanzen 363; in Graphit, Kohle und Koks 365
Borationen, Störung beim Analysengang 428
Bor-Benzoinkomplex, fluorimetrische Untersuchung 346
Borneol, Retentionsvolumen 4
Bornylacetat, Retentionsvolumen 4
Brennstoffe, Bestimmung von Schwefel 365
Brenzcatechin, Indicator in der Komplexometrie 427; Abtrennung 455
Brenztraubensäure, Bestimmung in Wasser 350
Brillantkongoblau BFL, Anwendung in der Komplexometrie 427
Brom, zur Oxydation von Ammoniumverbindungen und von Formaldehyd 320; Bestimmung in organischen Stoffen 447
Bromat-Bromid, zur Oxydation von Formaldehyd und Ammoniumverbindungen 320
3-Brombenzidin als Indicator 428
Brombenzol, Rückhaltevolumen 146
Bromwasserstoff, Halbstufenpotential 424
Bronze, Bestimmung von Zink 351
Brot, Nachweis von Polyoxyäthylenverbindungen 462
Buchenholz, Zersetzung mit Salpetersäure 364
Buchweizenmehl, Nachweis von Stechapfelsamen 461
Butadien, Massenspektrum 90; Analyse aus Gasgemischen 60
Butan, Massenspektrum 90; Analyse aus Gasgemischen 60, 67
n-Butan, Eigenschaften 213; Bestimmung 79; gaschromatographische Untersuchung 67, 152; Rückhaltevolumen 138
Butane, Rückhaltevolumina 142
Butangas, gaschromatographische Trennung 413
Butanol, Analyse 207
1-Butanol, Bestimmung in Gemischen 429
n-Butanol, Rückhaltevolumen 144; Bestimmung 150
Butanole, Rückhaltevolumina 143
Butan-Propanmischungen, Analyse 67
Buten-1, gaschromatographische Untersuchung 152
Butene, Infrarotspektra 84; Massenspektra 90; Bestimmung 79
Butoxyl, Analyse 207
Buttersäure, Bestimmung in Wasser 350
n-Buttersäure, Rückhaltevolumen 146
n-Buttersäureäthylester, Rückhaltevolumen 144
n-Buttersäuremethylester, Rückhaltevolumen 144
Butylacetat, Analyse 207
n-Butylamin, Rückhaltevolumen 138, 143

Butylen, Analyse aus Gasgemischen 60
Butyraldehyd, Rückhaltevolumen 142; Abtrennung 420

Cadmium, Bestimmung 343; polarographische Bestimmung 423; Abtrennung 430; Bestimmung in Lebensmitteln und biologischem Material 279; im Eisen 354; Bestimmung von Palladium neben Cadmium 397
Caesium, Reaktion mit Dipikrylamin 254; Störung bei der Kaliumbestimmung 432
Calcium, spektralanalytische Bestimmung 352; Mikrobestimmung mit Pikrolonsäure und Methylenblau 256; Abtrennung radioaktiver Isotope 434; Abtrennung 256; Bestimmung in Eisen 354; in eisenhaltigem Material 356; in Pflanzenaschen 364; in biologischen Flüssigkeiten 411; Beeinflussung von Na, K und Mg in der Flammenphotometrie 410; Bestimmung von Palladium neben Calcium 397
Camphen, Rückhaltevolumen 4, 146
Campher, Retentionsvolumen 4
Capillarfedern für registrierende Instrumente 431
Caprylsäureäthylester, Rückhaltevolumen 146
n-Caprylsäuremethylester, Rückhaltevolumen 146
Capsaicin, Bestimmung in Paprikaöl und anderen Paprikaprodukten 373
Carbazol, fluorimetrische Bestimmung 346
Carbonsäuren, Trennung 420; siehe auch Monocarbonsäuren
Carotin, Bestimmung im Blutserum 294
Carotinoide, chromatographische Trennung 413
Carvon, Retentionsvolumen 4
Catechinamine, Bestimmung im Harn 294
Cellulose, Hydrolyse in starker Schwefelsäure 274
Cevagenin, Bestimmung 377
Cevin, Bestimmung 377
Chelatometrie, Übersicht 426, 427; Anwendungen 427; Selektivität chelatometrischer Analysen 426; Endpunktsbestimmung 427; Indicatoren 427; Verwendung von Xylenolorange als Indicator 344
Chemisch-technische Probleme, spektroskopische Methoden zur Lösung 109
Chlor, massenspektrometrische Analyse 448; Bestimmung in organischen Stoffen 447; Mikrobestimmung neben Schwefel in organischen Verbindungen 447
Chloral, colorimetrische Bestimmung 372
Chloranilsäure, Anwendung in der Komplexometrie 427
o-Chlorbenzamid, Schmelzpunktsbestimmung 342
p-Chlorbenzanilid, Schmelzpunktsbestimmung 342
Chlorbenzol, Analyse 191, 199; Rückhaltevolumen 144
Chlorcyclohexan, Rückhaltevolumen 145
Chlordioxyd, Bestimmung in Lösung 265
Chlorid, spektralphotometrische Bestimmung 441
β-Chloroäthyl-N-2-fluorenylcarbaminat, Nachweis und Farbreaktion 451
Chloroform, Färbung mit Bindon 225; Rückhaltevolumen 142; Analyse 191, 199; massenspektrometrische Analyse 448; Bestimmung in Gemischen 429
Chlorophyll, Bestimmung in Vaucheria-Arten 365
Chlorverbindungen, massenspektrometrische Analyse 448
Chlorwasserstoff, Halbstufenpotential 424
Cholesterin, Bestimmung 294
Chrom, komplexometrische Bestimmung 344; flammenphotometrische Analyse des Chrom-Kobalt-Mangansystems 410; Abtrennung kleiner Mengen 441; Bestimmung in Eisen 354; Bestimmung von Eisen neben Chrom 444; von Palladium neben Chrom 397
Chromat, Bestimmung von Palladium neben Chromat 397
Chromat-Dichromatgemisch bei Verwendung verschiedener Indicatoren 427
Chromatographie, Anwendungsmöglichkeit der Adsorptionsmikrochromatographie auf dünnen Schichten 413; Anwendung der Aussalzchromatographie 420; Berechnung der Menge von Eluierlösungen zur Trennung von Ionen 421; Apparat zur Spektrochromatographie 419
Chromatoplate-Methode 413
Chromatostrip-Methode 413
Chromcyanin B, Reagens auf Zink 257
Chromotrop 2 R, Anwendung in der Komplexometrie 427

Chromotropsäure, zur Titanbestimmung 299
Chrom(II)-salze, Anwendungen 314
Chromschwarz CAT, Reagens auf Zink 257
Chrysean, Farbreaktion mit Nitroprussidnatrium 279
N-6-Chrysenylacetamid, Nachweis und Farbreaktion 451
Citral, Retentionsvolumen 4
Citronellal, Retentionsvolumen 4
Citronellol, Retentionsvolumen 4, 6
Citronensäure, Bestimmung in Wasser 350
Citrusfrüchte, Nachweis von Fungiciden 464; Bestimmung von Diphenyl 464
Cobalamin, Bestimmung mit Hilfe der Kobaltbestimmung mit 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol 284
Cochenillerot A, Nachweis 283
Codein, Bestimmung 378
Conway-Zellen, Mikrodiffusion aliphatischer Monocarbonsäuren 269
Crackprodukte von Pentenen und Hexenen, Bestimmung in Gasolin 414
Crackung, Bestimmung der bei der Crackung von Gasolin entstandenen Kohlenwasserstoffe 414
Crotonaldehyd, Rückhaltevolumen 144
Crotylalkohol, Rückhaltevolumen 144
Cumarin, Bestimmung 277
Cyanid, Nachweis 259
Cyanidionen, colorimetrische und fluorimetrische Bestimmung 259
Cyclododecatrien, Analyse 191
Cyclohexan, Färbung mit Bindon 224; gaschromatographisches Verhalten 154; Rückhaltevolumen 138, 143; Bestimmung 148, 415; Abtrennung 416; Bestimmung kleiner Gehalte in Wasser 409
Cyclohexane, gaschromatographische Trennung 413
Cyclohexanol, Färbung mit Bindon 224; Rückhaltevolumen 146; Bestimmung in Toluol 409
Cyclohexanon, Färbung mit Bindon 224; Rückhaltevolumen 146; Bestimmung 368
Cyclohexen, Rückhaltevolumen 138, 143; Bestimmung in Mischungen 50
Cycloolefine, gaschromatographische Trennung 413
Cyclopentadien, Eigenschaften 37
Cyclopentadienhaltige Produkte, gaschromatographische Analyse 37
Cyclopentan, Bestimmung 149, 150; Abtrennung 416; gaschromatographische Trennung 413
Cyclopenten, Bestimmung in Mischungen 50; Bestimmung in Crackprodukten von Gasolin 414
Cycloserin, Bestimmung 374

Dalzin zur Bestimmung von Palladium 266
Dead stop-Titrationen, Titrimeter 431
n-Decan, gaschromatographisches Verhalten 154
Dehydroisoandrosteronsulfat, Bestimmung 295
2-Desoxyribose, Abtrennung 453
2-Desoxytetrose, Abtrennung 453
Dextrane, Strukturbestimmung klinisch verwendeter Dextrane 293
Dextrose, Bestimmung in stärkeverarbeitenden Produkten 369
Diacetyldithiol als Fällungsreagens für Schwefel und Metallsulfide 345
Diacetyltoluol-3,4-dithiol, als Fällungsreagens für Schwefel und Metallsulfide 345
Diäthanolamin, Bestimmung im Gemisch 270
Diäthyläther, Rückhaltevolumen 142; Bestimmung 417
2,5-Diäthylaniliniumion, Halbstufenpotential 424
Diäthylformamid, Rückhaltevolumen 146
Diäthylketon, Rückhaltevolumen 144
Diäthylsulfat, Reaktion mit Thiazolverbindungen 279
Dialdehyde, Abtrennung 451
Dialkyläther, gaschromatographische Trennung 413
Diallyldithiocarbamidohydrazin, zur Bestimmung von Palladium 266
2,4-Diamino-5-p-chlorphenyl-6-äthylpyrimidin, Bestimmung in Pharmaceuticis 376
N-3-Dibenzofuranylcarbaminat, Nachweis und Farbreaktion 451
N-2-Dibenzothienylcarbaminat, Nachweis und Farbreaktion 451
N-3-Dibenzothienylurethan, Nachweis und Farbreaktion 451
3,3′-Dibrombenzidin als Indicator 428
trans-1,2-Dibromcyclohexan, Konformationsanalyse 367
Di-n-butyläther, Bestimmung in Gemischen 429
2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol, Titration mit Tetra-n-butylammoniumhydroxyd 422
Dichloräthan, Rückhaltevolumen 142, 143; Analyse 191, 199

Dichloräthylen, Analyse 191, 199; Bestimmung 268
2,5-Dichloraniliniumion, Halbstufenpotential 424
o-Dichlorbenzol, Rückhaltevolumen 146
trans-1,2-Dichlorcyclohexan, Konformationsanalyse 367
Dichlordiäthyläther, gaschromatographische Analyse 183
Dichlormethan, Eigenschaften 213
Dielektrizitätskonstante, Gerät zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten 431
Dieselmotoren, Bestimmung polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe in den Abgasen 335; von 3,4-Benzpyren in Abgasen 349
2,6-Diformylpyridin, polarographisches Verhalten 456; Halbstufenpotential 456
Dihydroxy-azofarbstoffe, Indicatoren in der Chelatometrie 427
C_{21}-17,20-Dihydroxy-20-methylsteroide, Bestimmung 297
2,3,7-Dihydroxy-9-phenylfluoron, Reagens auf Titan, Germanium, Zirkonium, Zinn und Thorium 261
Diisobutylen, Rückhaltevolumen 138, 144
Diketone, Abtrennung 420
1,3-Dimethyl-4-amino-5-nitrosouracil, Bestimmung 375
Dimethylanilin, Bestimmung in Gemischen 276
Dimethylanisol, gaschromatographische Abtrennung 418
Dimethylanisole, Siedepunkte 12
2-(2′,4′-Dimethylbenzol)-sulfonylaminofluoren, Nachweis und Farbreaktion 452
Dimethylbutan, Abtrennung 416
Dimethylbuten, Bestimmung in Crackprodukten von Gasolin 414
Dimethylcyclopentan, Abtrennung 416
5,6-Dimethylferroin als Indicator 428
Dimethylformamid, Rückhaltevolumen 145
Dimethylnaphthidin, Anwendung in der Komplexometrie 427
Dimethylpentan, gaschromatographisches Verhalten 154; Bestimmung 415; Abtrennung 416
Dimethylphenetole, Siedepunkte 12
Dimethylphenol, Rückhaltevolumen 146; Abtrennung 70, 275
Dinitrophenylhydrazone, Darstellung und präparative Isolierung 448
Dioxan, Färbung mit Bindon 224; Rückhaltevolumen 144
2,4-Dioxythiazol, Farbreaktion 279
Dipenten, Rückhaltevolumen 146
Diphenyl, Nachweis und Bestimmung auf Citrusfrüchten 464
Diphenylamin, fluorimetrische Bestimmung 346
Diphenylbenzidinsulfonsäure als Indicator 427
Diphenylcarbazid, Anwendung in der Komplexometrie 427
Diphenylcarbazon, Anwendung in der Komplexometrie 427
2,6-Diphenyldichlorphenolindophenol, Anwendung in der Komplexometrie 427
Diphenylformamid, Kontrolle der Reinheit und Stabilität 343
2,3-Diphosphoglycerinsäure, Mikrobestimmung 291
Dipikrylamin als Reagens auf Cs, Rb, K und NH_4 254
Di-n-propyläther, Rückhaltevolumen 143
2,2′-Dipyridyl, Indicator 428
Dispersionen, Formel zur Umrechnung 410
Disulfide, Bestimmung in Petroleum und Petroleumprodukten 366
Diterpene der Phytolgruppe, Trennung 413
Dithizon, Indicator in der Komplexometrie 427
Dokumente, Untersuchung unter der UV-Lampe 346
Drehbandkolonnen, Wirksamkeit 347

Echtrot E, Nachweis 283
Edelmetalle, chromatographische Trennung 433
Eigehalt, Bestimmung in Teig- und Backwaren 462
Eisen, Maskierung bei der Calciumbestimmung 356; spektralanalytische Bestimmung 352; Untersuchung von Eisen hoher Reinheit 354; Abtrennung 430; Trennung des Aluminiums von Eisen 258; Abtrennung von Protactinium 437; Abtrennung kleiner Mengen von zwei- und dreiwertigem Eisen 443; Bestimmung in Stärkesirup 460; im Serum 288; Bestimmung von Kupfer und Wismut 355; von Kupfer neben Eisen in technischen Produkten 390; von Palladium neben Eisen 397
Eisen(III), komplexometrische Bestimmung 344
Eisenbindungsvermögen des Serums, Bestimmung 289

Eisenhaltiges Material, Bestimmung von Calcium 356
Eisen(III)-perchlorat zur Bestimmung von Nitrit und Thioharnstoff 439
Eisen(II)-sulfat zur Bestimmung von Selen 327
Eisessig, Färbung mit Bindon 224
Elektrochromatographie, Gerät zur kontinuierlichen Elektrochromatographie 430
Elektroden, Quecksilbertropfelektrode bei der Polarographie in Acetonitril 423; Quecksilbertropfelektrode für polarographische und amperometrische Analysen 425; hängende Quecksilbertropfen als Elektroden in der Polarographie 422
Elektrolytzink, Bestimmung von Blei 425
Elektroosmotischer Effekt, Berücksichtigung bei der Berechnung von papierelektrophoretischen Beweglichkeiten 421
Elektrophorese, Methoden und Ergebnisse der Immunoelektrophorese in Agar-Gel 285
Elementaranalyse, Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Substanzen 444; Mikroapparatur zur Stickstoffbestimmung nach Dumas 446; Schwierigkeiten bei der Analyse von ^{15}N-haltigen Stickstoffverbindungen 446; Mikrobestimmung von Halogenen in organischen Verbindungen 447; Bestimmung von Chlor und Brom in organischen Stoffen 447
Elemente, flammenphotometrische Analyse von drei sich beeinflussenden Elementen 410
Eluierlösungen, Berechnung der Menge zur Trennung von Ionen 421
Empfänger für die Gaschromatographie 416, 417
Ephedrin, Bestimmung 378
Erdalkalien, Trennung der radioaktiven Isotope 434
Erdalkaligruppe, Abtrennung 345
Erdölwachse, Verteilung der n-Paraffine 418
Erze, Bestimmung von Kupfer und Wismut 355; von Gold, Platin, Palladium und Rhodium 358; von Strontium 359; von Thorium 360
Essigsäure, Rückhaltevolumen 144; Halbstufenpotential 424; Bestimmung in Wasser 350
Essigsäureäthylester, Färbung mit Bindon 224; Rückhaltevolumen 142
Essigsäurealkylester, gaschromatographische Trennung 413
Essigsäureanhydrid, Rückhaltevolumen 138, 145
Essigsäure-n-butylester, Rückhaltevolumen 144; Bestimmung in Gemischen 429
Essigsäure-isobutylester, Rückhaltevolumen 144
Essigsäure-isopropylester, Rückhaltevolumen 143
Essigsäuremethylester, gaschromatographisches Verhalten 154; Rückhaltevolumen 142; Bestimmung in Gemischen 429
Essigsäure-n-propylester, Rückhaltevolumen 144
Ester, gaschromatographische Analyse 183; Rückhaltevolumina 138
Extrakte, Bestimmung von Alkaloiden 376

Faeces, Bestimmung von Thallium 288
Fällungsaustausch in der Analyse 345
Farbstoffe, Untersuchung in Arzneimitteln 371
Farbstoffe für Mikroskopie, Handbuch (Harms) 408 [L]
Faserforschung, Anwendung radioaktiver Isotopen 368
Fasertechnik, Anwendung radioaktiver Isotopen 368
Fehler bei physikalischen Analysen 80
Fehlerkritik bei physikalischen Analysen 80
Fenchylalkohol, Retentionsvolumen 4, 6
Ferroin als Indicator 427
Ferrolegierungen, Bestimmung von Blei 356
Ferron, Indicator in der Komplexometrie 427
Ferron und Aluminon, Reagentien auf Aluminium 434
Fettamine, Mikrobestimmung mit Bindon 219
Fette, Bestimmung des Oxydationsgrades 281
Fettgebiet, Papierchromatographie 458
Fettsäureester, gaschromatographische Analyse 141
Fettsäuren, papierchromatographische Bestimmung ungesättigter Fettsäuren 459; Bestimmung des Hydroxylgehaltes in C_{18}-Fettsäuren und deren Estern 452
Filterpapier, Zersetzung mit Salpetersäure 364
Flammenionisationsempfänger für die Gaschromatographie 417

Flammenphotometrie, Analyse von drei sich gegenseitig beeinflussenden Elementen 410; gegenseitige Beeinflussung von Na, K, Ca und Mg 410
Flavonone, Nachweis 277
Flavononglykoside, Nachweis 277
Flüssiggas, gaschromatographische Trennung 413
Flüssigkeiten, Laboratoriumsapparaturen zum Arbeiten 347
Fluor, Schnellbestimmung 264; Bestimmung durch Entfärbung des Thorium-Alizarinlackes 442; Bestimmung in Wasser 350; in Uranylfluorid und Urantetrafluorid 362
Fluoranthen, Identifizierung in Abgasen von Dieselmotoren 335
N-2-Fluorenylacetamid, Nachweis und Farbreaktion 451
N-2-Fluorenyldifluoracetamid, Nachweis und Farbreaktion 452
N-2-Fluorenylfluoracetamid, Nachweis und Farbreaktion 452
N-2-Fluorenylperfluorpropionamid, Nachweis und Farbreaktion 452
N-2-Fluorenyltrichloracetamid, Nachweis und Farbreaktion 452
N-2-Fluorenyltrifluoracetamid, Nachweis und Farbreaktion 452
N-2-Fluorenylurethan, Nachweis und Farbreaktion 451
Fluorid, spektralphotometrische Bestimmung 441; Isolierung, Nachweis und Bestimmung von Mikrogrammmengen 443
Fluorimetrische Untersuchungen mit praktischer Meßanordnung 346
β-Fluoroäthyl-N-fluorenylcarbaminat, Nachweis und Farbreaktion 451
β-Fluoroäthyl-N-1-naphthylcarbaminat, Nachweis und Farbreaktion 451
β-Fluoroäthyl-N-2-naphthylcarbaminat, Nachweis und Farbreaktion 452
β-Fluoroäthyl-2-phenylcarbazat, Nachweis und Farbreaktion 452
Fluorvaleriansäure, Halbstufenpotential 424
Formaldehyd, Bestimmung durch Oxydation 320; Bestimmung in Resolharzen 369; Abtrennung 420
Formamid zum Imprägnieren von Papieren bei der Trennung von Phenolen 275; Rückhaltevolumen 146
Form-2,4-dichloranilid, Schmelzpunktsbestimmung 342
Formylchinolin, Halbstufenpotential 456; polarographisches Verhalten 456
4-Formylpyridin, Halbstufenpotential 456
Formylpyridine, Halbstufenpotential und polarographisches Verhalten 456
5-Formylpyrrol-2-carbonsäureäthylester, Halbstufenpotential 456
Formylpyrrol-carbonsäuren, Halbstufenpotential und polarographisches Verhalten 456
Fraktogramme, Auswertung mit Hilfe der Wärmeleitfähigkeitsmethode 147
Fructose, Abtrennung 453; Bestimmung 273
Fungicide, Nachweis auf Citrusfrüchten 464
Furan, Rückhaltevolumen 138, 142
Furfurol, Rückhaltevolumen 146

Galaktose, Abtrennung 453
Gallium, komplexometrische Bestimmung 344; Bestimmung in Silicatgesteinen und Mineralien 360
Gallocyanin, Indicator in der Komplexometrie 427
Gasadsorptionschromatographie, Übergang zur Gasverteilungschromatographie 415
Gasanalyse, Automatisierung der massensprektrometrischen Gasanalyse 73; zur mikrochemischen Tensionsmessung von Phenol 454
Gasanalysengeräte, neuer Typ nichtdispersiver UR-Gasanalysengeräte 346
Gaschromatographen, Automatisierung für Volumenmessung 62; mit automatischer Registrierung 337
Gaschromatographie, Überblick über die Entwicklung 413; Leistungsfähigkeit 409; Übergang von der Gasadsorptions- zur Gasverteilungschromatographie 415; Anwendung von Trennverfahren 413; Erfolg gasverteilungschromatographischer Trennungen 413; Auswertung von Fraktogrammen der Verteilungschromatographie 147; Wahl der stationären Phase für Analysen 135; Verwendung zum Ersatz der Podbielniak-Destillation 159; Trennung der bei der Crakkung erhaltenen Kohlenwasserstoffe 414; Analyse von Reinstäthylen 120; Analyse cyclopentadienhaltiger Produkte 37; Analyse von Mehrkomponentengemischen (Phenolgemischen) 10; Trennung von ein- und zweiwertigen Phenolen 69; Trennung von Arylmethyläthern 418; Anwendung zur Analyse von gesundheitsschädlichen Lösungsmittelgemischen 182; zur Analyse künstlicher und natür-

licher Aromastoffe 1; Automatisierung der Volumenmessung 62; Gerät zur Ausführung von 2-Stufen-Gaschromatographie 337; Empfänger 416; Flammenionisationsempfänger 417
Gase, Bestimmung von Kohlendioxyd 348
Gasmischungen, Analyse acetylenhaltiger Gasmischungen 57
Gasolin, Trennung der bei Crackung entstandenen aliphatischen und cyclischen Kohlenwasserstoffe 414
Gasverteilungschromatograph, Anwendungen 418; Erfolg von Trennungen 413; Übergang der Gasadsorptions- zur Gasverteilungschromatographie 415
Gegenstromverteilung zur Trennung von Stereoisomeren 340
Geldscheine, Untersuchungen unter der UV-Lampe 346
Generatorgas, gaschromatographische Trennung 413
Geraniol, Retentionsvolumen 4, 6
Geranylacetat, Retentionsvolumen 4, 6
Geranylbutyrat, Retentionsvolumen 4, 6
Geranylformiat, Retentionsvolumen 4
Germanium, Bestimmung 261; kleiner Mengen 260
Germin, Bestimmung 377
Gerste, Zersetzung mit Salpetersäure 364
Gesteine, Bestimmung von Uran 361
Gewebesuspensionen, Bestimmung von Lactose 292
Gichtgas, gaschromatographische Trennung 413
Gifte, Bestimmung basischer Gifte in biologischem Material 377
Giftstoffe, Isolierung saurer und basischer Giftstoffe bei toxikologischen Analysen 378
Glas, Bestimmung von Bor 358
Glimmer, röntgenfluorescenzspektrometrische Bestimmung von Kalium 433
Glucosamin, Abtrennung 453
Glucose, Bestimmung 273; Abtrennung 453
Glucoseoxydase in der Analyse 273
Glühöfen, gaschromatographische Analyse des Schutzgases 413
Gold, Bestimmung mit Urotropin 255; Abtrennung 433; Bestimmung in Lebensmitteln und biologischem Material 279; in armen Produkten 358; in affiniertem Silber 351; Störung bei der Selenbestimmung 238
Gold(III), heterometrische Bestimmung 256
Graphit, Bestimmung von Bor 365
Gravimetrie zum Ersatz der Podbielniak-Methode 159
Grubengas, chromatographische Trennung 413

Hämatoxylin, Indicator in der Komplexometrie 427
Hafnium, komplexometrische Bestimmung 344; Abtrennung von Protactinium 437
Halogene, argentometrische Mikrobestimmung in organischen Verbindungen 447
Halogenierte Kohlenwasserstoffe, Rückhaltevolumina 138
Handbuch der Farbstoffe für die Mikroskopie (Harms) 408 [L]
Harn, Bestimmung von Na, K, Ca und Mg 411; von Thallium 288; Analyse der Proteine 290; Bestimmung von Catechinaminen 294; siehe auch Urin
Harnextrakte, Fraktionierung der 17-Ketosteroide 296
Harnstoff, papierchromatographische Reinheitsprüfung 409
Heißextraktionsgas, gaschromatographische Trennung 413
n-Heptan, Eigenschaften 213; gaschromatographisches Verhalten 154; Rückhaltevolumen 138, 143; Bestimmung 149; Abtrennung 416
Hepten, Analyse 191; gaschromatographisches Verhalten 154
prim. n-Heptylalkohol, Rückhaltevolumen 146
n-Heptylalkohol, Abtrennung 455
Hesperetin, Nachweis 277
Hesperidin, Nachweis 277
Heterocyclische Aldehyde, Trennung als Eisen(III)-hydroxamsäurekomplexe 451
Hexacyanoferrate, Anwendung in der Komplexometrie 427
Hexadien-1,5, Bestimmung in Mischungen 50; Bestimmung in Crackprodukten von Gasolin 414
Hexamethylentetramin, Bestimmung durch Oxydation 321
Hexan, Bestimmung 79; Abtrennung 416
c-Hexan, Eigenschaften 213
n-Hexan, Eigenschaften 213; gaschromatographisches Verhalten 154; Rückhaltevolumina 138, 142
prim. n-Hexanol, Rückhaltevolumen 146

Hexene, Analyse 191; Bestimmung 79; in Mischungen 50; in Crackprodukten von Gasolin 414
n-Hexylalkohole, Abtrennung 455
Hippursäure, Bestimmung in Mischungen 456
Homoeriodictyol. Nachweis 277
Humanserum, Bestimmung von Lipoproteinen 290
Hydrazin, Tüpfelnachweis 261
Hydrazin-N,N′-bis-thiokohlensäure als Reagens auf Blei 261
Hydrazobenzol, Bestimmung mit alkalischer Permanganatlösung 402
Hydrazoverbindungen, Analyse 455
Hydrierungen, Verbesserung der Apparatur von WEYGAND und WERNER 407
Hydroxyfluorenylacetamid, Nachweis und Frabreaktion 451
Hydroxylgehalt. Bestimmung in C_{18}-Fettsäuren und deren Estern 452
1-(5-Hydroxy-3-methyl-1-phenylpyrazolylazo)-2-naphthol-4-sulfonsäure, Reagens auf Zink 257
1-(2-Hydroxy-1-naphthylazo)-2-naphthol-4-sulfonsäure, Reagens auf Zink 257
1-(1-Hydroxy-2-naphthylazo)-5-nitro-2-naphthol-4-sulfonsäure als Reagens auf Zink 257
Hydroxytyramin, Abtrennung 293

Immunoelektrophorese in Agar-Gel, Methoden und Ergebnisse 285
Immunoelektrophoretisch getrennte Fraktionen von biologischen Flüssigkeiten, Charakterisierung 286
Indicatoren, Untersuchungen über verschiedene Indicatoren 427
Indicatormethode, Einsatz von Radionukliden 426
Indigo, R_f-Wert 454
Indium, komplexometrische Bestimmung 344
Infrarotanalyse, nichtdispersive Ultrarotgeräte 100
Infrarotspektrometrie, gegenwärtige und künftige Möglichkeiten 412
Infrarotspektroskopie, Anwendung zur Analyse von technischen Lösungsmittelgemischen 182; nichtdispersive UR-Gasanalysengeräte 346; heizbare Küvette für höhere Temperaturen 430
Instrumente, Capillarfedern für registrierende Instrumente 431
Interferenzeffekt in der Massenspektrometer-Ionenquelle 164
Ionen, Berechnung der Menge von Eluierlösungen zur Trennung 421
Ionenaustauscher, Herstellung und Gebrauch 340; Stromspannungskurven 420
Iproniazid, Bestimmung in Pharmaceuticis 374
Iridium, Abtrennung 433; papierelektrochromatographische Abtrennung 266; Bestimmung von Palladium neben Iridium 397
Isoamyläther, Färbung mit Bindon 224
Isobutan, Massenspektrum 90; Bestimmung 79; in technischen Mischungen 67
Isobuten, Massenspektrum 90
Isobuttersäure, Rückhaltevolumen 145
Isobuttersäureäthylester, Rückhaltevolumen 144
Isobuttersäuremethylester, Rückhaltevolumen 143
Isobutyraldehyd, Rückhaltevolumen 142
Isoniazid, Bestimmung 374
1-Isonicotinyl-2-isopropylhydrazin, Bestimmung in Pharmaceuticis 374
Isonitrosopseudothiohydantoin, Farbreaktion 279
Isooctan, Rückhaltevolumen 138, 143
Isopentan, Massenspektrum 90; Bestimmung 79
Isopropyläther, Färbung mit Bindon 224
Isothiocyanate, Trennung und Identifizierung 452
Isotopen, polarographische Analyse radioaktiver Isotopen 424; Anwendung radioaktiver Isotope in der Faserforschung und -technik 368
Isotopenverdünnungsmethode, Einsatz von Radionukliden 426

Jervin, Bestimmung 377
Jod, Bestimmung im Serum 288
Jodidion, Anwendung in der Komplexometrie 427

Kakaobutter, Bestimmung von Palmsamenfetten 459
Kakothelin, Anwendung in der Komplexometrie 427
Kalisalzaufbereitung, Bestimmung von Fettaminen mit Bindon 219
Kalium, Reaktion mit Dipikrylamin 254; röntgenfluorecenzspektrometrische Bestimmung nach vorhergegangener Anreicherung 433; Beeinflussung von Na, Ca, Mg in der Flammenphotometrie 410; Bestimmung nach Fällung als Tetraphenyloborat 432;

Bestimmung in biologischen Flüssigkeiten 411
Kaliumchlorid, polarographische Bestimmung in reinsten Verbindungen 423
Kaliumhexacyanoferrat(II) bei der Mikrobestimmung von Quecksilber 434
Kaliumsulfat, Bestimmung von Verunreinigungen in reinsten Lösungen 423
Kaliumtetraphenyloborat bei der volumetrischen Bestimmung von Kalium 432
Kernmagnetische Resonanz zur chemischen Analyse 127
5-Ketoaldonsäuren, Nachweis auf Papierchromatogrammen 452
5-Keto-D-galaktonsäure, Nachweis auf Papierchromatogrammen 452
5-Keto-D-gluconsäure, Nachweis auf Papierchromatogrammen 452
5-Keto-D-mannonsäure, Bestimmung auf Papierchromatogrammen 452
Ketone, Rückhaltevolumina 138; gaschromatographische Analyse 183; Abtrennung 451; gaschromatographische Trennung 413; Trennung von Aldehyden 420
Ketonkörper, Bestimmung in Blut und Urin 289
5-Keto-L-rhamnonsäure, Nachweis auf Papierchromatogrammen 452
α-Ketosäuren, Unterscheidung der cis- und trans-Isomeren von Nitrophenylhydrazonen 272
17-Ketosteroide, Fraktionierung aus Harnextrakten 296
Kiefernholz, Zersetzung mit Salpetersäure 364
Klärmittel, Einfluß auf die polarimetrische Bestimmung von Stärke 460
Klebereiweiß, Bestimmung in Weizenmehl und Weizenfeinschrot 461
Kobalt, Nachweis 265; komplexometrische Bestimmung 344; flammenphotometrische Analyse des Chrom-Kobalt-Mangansystems 410; Abtrennung 430; Bestimmung in Gegenwart von Kupfer 351; geringer Mengen neben Nickel 266; Bestimmung in Antimon 353; im Eisen 354; in Bodenproben, Pflanzenaschen und Nahrungsmitteln 362; Anwendung zur Bestimmung von Cobalamin 284; Bestimmung von Eisen neben Kobalt 444; von Palladium neben Kobalt 397
Kobaltchlorid, Farbreaktion mit 2-Amino-4-methylpyridin 374
Kohle, Bestimmung von Bor 365
Kohlendioxyd, Bestimmung 79, 162, 418; Analyse aus Gasgemischen 60; Bestimmung im Gasstrom 348
Kohlenmonoxyd, Bestimmung in Reinstäthylen 122, 124; gaschromatographische Abtrennung im Stahl 413
Kohlensäure, maßanalytische Bestimmung in Wein 457
Kohlenstoff, Bestimmung im Eisen 354; in organischen Substanzen 444
Kohlenwasserstoffe, gaschromatographische Analyse aliphatischer Kohlenwasserstoffe 183; gaschromatographische Trennung 415; Nachweis von C_3- und C_4-Kohlenwassertoffen in Reinstäthylen 121; gaschromatographische Trennung von C_5-C_7Kohlenwasserstoffen 416; von C_5-C_8-Kohlenwasserstoffen 337; Rückhaltevolumina von halogenierten Kohlenwasserstoffen 138; Identifizierung der aus Meeresablagerungen extrahierbaren Kohlenwasserstoffe 362; siehe auch aromatische Kohlenwasserstoffe
Kojisäure, Indicator in der Komplexometrie 427
Koks, Bestimmung von Bor 365
Koksofengas, gaschromatographische Trennung 413
Komplexometrie, Übersicht 426, 427; Methoden, Endpunktsbestimmung 427; Selektivität von Titrationen 426; Indicatoren 427
o-Kresol, Abtrennung 455
Kresole, Siedepunkte 12; Rückhaltevolumina 146; Abtrennung 275
Kresyläther, gaschromatographische Abtrennung 418
Küvette für IR-Spektroskopie bei höheren Temperaturen 430
Kupfer, spektralanalytische Bestimmung 352; photometrische Bestimmung mit Violursäure 387; polarographische Bestimmung 423; komplexometrische Bestimmung 344; Abtrennung 430; Bestimmung in Lebensmitteln und biologischem Material 279; in Stärkesirup 460; in Antimon 353; in Eisen 354; in Eisen und Erzen 355; in Bodenproben, Pflanzenaschen und Nahrungsmitteln 362; im Speichel 287; Bestimmung von Eisen neben Kupfer 444; von Kobalt in Gegenwart von Kupfer 351
Kupferchlorid, Farbreaktion mit 2-Amino-4-methylpyridin 374
Kupfer(I)-jodid, Bestimmung 255
Kupferlegierungen, spektroskopisches Verhalten im Abreißbogen 409

Laboratoriumsapparaturen zum Arbeiten mit Flüssigkeiten 347
Lactose, Abtrennung 453; Bestimmung in Milch und biologischem Material 292
Laurinsäure, Trennung von Linolensäure 459; Nachweis in Kakaobutter 459
Lebensmittel, Bestimmung von Metallen 279, 362; von Benzoesäure 283
Lebensmittelfarbstoff Rhodamin B, Nachweis 283
Lebertran, Bestimmung von Vitamin A 284
Legierungen, Bestimmung von Zinn und Antimon nebeneinander 352
Leichtmetallegierungen, Bestimmung von Kupfer mit Violursäure 389; von Kupfer neben anderen Metallen 390
Leitfähigkeit, Bestimmung der elektrolytischen Leitfähigkeit 431
Limonen, Retentionsvolumen 4
Linalool, Retentionsvolumen 4, 6
Lipoproteine, Bestimmung in Humanserum 290
Lithium, polarographische Bestimmung 423
Lochkartei, Maschinenlochkartei für die Röntgenbeugungsanalyse 411
Lösungsmittel, Analyse gesundheitsschädlicher Lösemittel 182
Lösungsmittelgemische, Bestimmung von Azeotropen und Destillatfraktionen 429
Lötrohrproben in der qualitativen anorganischen Analyse 428
Lorentin, Indicator in der Komplexometrie 427
Luft, gaschromatographische Untersuchung 152
Lumineszenzmessung zur Schnellbestimmung von Uran 264
Lyxose, Abtrennung 453

Magnesium, Bestimmung 343; spektralanalystische Bestimmung 352; Abtrennung 430; Bestimmung in Eisen 354; in biologischen Flüssigkeiten 411; Beeinflussung von Na, K und Ca in der Flammenphotometrie 410; Bestimmung von Kupfer neben Magnesium in technischen Produkten 390; von Palladium neben Magnesium 397
Malon-di-p-anisidid, Schmelzpunktsbestimmung 342
Maltose, Bestimmung 273; Abtrennung 453; Bestimmung in stärkeverarbeitenden Produkten 369
Mangan, Abtrennung 430; flammenphotometrische Analyse des Chrom-Kobalt-Mangansystems 410; Bestimmung neben anderen Schwermetallionen 265; Bestimmung im Eisen 354; Bestimmung von Kupfer neben Mangan in technischen Produkten 390; von Eisen neben Mangan 444; von Palladium neben Mangan 397
Mannose, Abtrennung 453
Maschinenlochkartei für die Röntgenbeugungsanalyse 411
Massenspektrometer-Ionenquelle, Interrefenzeffekt 164
Massenspektrometrie, Automatisierung der massenspektrometrischen Analyse von Gasen 73; Korrektur der Inversion Matrix bei chemischen Analysen 30
Matrix, Korrektur der inversen Matrix bei chemischen Analysen mit dem Massenspektrometer 30
Meconsäure, Anwendung in der Komplexometrie 427
Meeresablagerungen, Identifizierung der extrahierbaren Kohlenwasserstoffe 362
Mehrkomponentenanalyse 10
Melasselösungen, Bestimmung reduzierender Zucker 460
Menthol, Retentionsvolumen 4; Trennung der Stereoisomeren 340
Menthon, Retentionsvolumen 4, 6
2-Mercaptobenzimidazol als Reagens auf Palladium 250
2-Mercaptothiazol, Farbreaktionen 279
Messing, Bestimmung von Zink 351
Meßverfahren, Kombination physikalischer Meßverfahren bei chemischen Analysen 49
Metaborate, Abtrennung 434
Metalle, Bestimmung von Blei 356
Metalloxinate, Bestimmung 343
Metallsulfide, Fällungsreagens 345
Metasystox-i, Bestimmung 241
Methacrylsäureäthylester, Rückhaltevolumen 144
Methacrylsäuremethylester, Rückhaltevolumen 144
Methan, Bestimmung 79, 162; in Reinstäthylen 122, 124; Analyse aus Gasgemischen 60
Methanol, Eigenschaften 213; Färbung mit Bindon 224; Rückhaltevolumen 142; gaschromatograpghisches Verhalten 154; Analyse 207; gaschromatographische Analyse 183; Bestimmung 150; in Gemischen 429
2-Methansulfonylaminofluoren, Nachweis und Farbreaktion 452
Methoxy-phenyl-methyläther, gaschromatographische Abtrennung 418

Methyl-äthylketon, Rückhaltevolumen 143; Bestimmung in Gemischen 429
Methyl-äthylphenole, Abtrennung 275
2-Methylalkene-(1), gasverteilungschromatographische Trennung 413
Methylanilin, Bestimmung in Gemischen 276
Methylanisole, Siedepunkte 12; gaschromatographische Abtrennung 418
Methylbutadien, Bestimmung in Crackprodukten von Gasolin 414
2-Methylbutan, Abtrennung 416
Methylbutanole, Rückhaltevolumina 144
Methylbuten, Bestimmung in Mischungen 50; gaschromatographische Bestimmung in Crakprodukten von Gasolin 414
Methylcyclohexan, Rückhaltevolumen 138, 144; Abtrennung 416
Methylcyclohexanol, Trennung der Stereoisomeren 340
Methylcyclopentan, Abtrennung 416
n-Methyl-diphenylaminsulfonsäure, als Indicator 427
Methylenblau zur Bestimmung von Calcium 256
Methylenchlorid, Rückhaltevolumen 142; Analyse 199, 207; Bestimmung 418
6-Methyl-2-formylpyridin, Halbstufenpotential 456
N-Methyl-2-formylpyrrol, polarographisches Verhalten 456; Halbstufenpotential 456
3-Methylheptan, gaschromatographisches Verhalten 154; Bestimmung 148
Methylhexane, gaschromatographisches Verhalten 154; Abtrennung 416
Methylhexene, Bestimmung in Crackprodukten von Gasolin 414
2-Methyloxin, Bestimmung 343
2-Methylparaffine, gasverteilungschromatographische Trennung 413
Methylpentane, gaschromatographisches Verhalten 154; Abtrennung 416
Methylpentene, Bestimmung 149; Bestimmung in Mischungen 50; in Crackprodukten von Gasolin 414
Methylphenetole, Siedepunkte 12
Methylphenole, Abtrennung 70
Methyl-phenyl-äthylmalonat, Bestimmung neben Methylphenylmalonat 372
Methyl-phenylmalonat, Bestimmung neben Methyl-phenyl-äthylmalonat 372
2-Methylpseudothiohydantoin, Farbreaktion 279
Mikroskopie, Handbuch der Farbstoffe (Harms) 408 [L]
Milch, Bestimmung von Lactose 292
Milchdrüse von Ratten, Bestimmung von Lactose 292
Milchproben, Bestimmung von Na, K, Ca und Mg 411
Milchsäure, Bestimmung in Wasser 350
Mineralien, Bestimmung von Gallium 360; Bestimmung der Isotopenzusammensetzung von Blei 360
Molekulargewichte, Mikrobestimmung in organischen Verbindungen 267
Molybdän, Fällung des Oxinkomplexes 263; Abtrennung kleiner Mengen 441; Trennung von Vanadium 310; Bestimmung im Eisen 354; in Bodenproben, Pflanzenaschen und Nahrungsmitteln 362; Störung bei der Selenbestimmung 238
Molybdat, Fällung 345; Bestimmung von Palladium neben Molybdat 397
Monoäthanolamin, Bestimmung im Gemisch 270
Monocarbonsäuren, Diffusion aliphatischer Monocarbonsäuren in Conway-Zellen 269
Morphin, Bestimmung 378
Mucopolysaccharide, chromatographische Trennung an Cellulosesäulen 292
Murexid, Indicator in der Komplexometrie 427
Myristinsäure, Trennung von Linolsäure 459

Nahrungsmittel, Bestimmung von Metallen 362; siehe auch Lebensmittel
Naphthene, gaschromatographische Abtrennung 415
Naphtholrot S, Nachweis 283
Naphtholviolett, Anwendung in der Komplexometrie 427
N-1-Naphthylacetamid, Nachweis und Farbreaktion 452
Naphthylamine, Reagentien auf zweiwertiges Zinn 261
Naphthylisothiocyanate, Trennung und Identifizierung 453
N-Naphthylurethane, Nachweis und Farbreaktion 451
Naringenin, Nachweis 277
Natrium, Bestimmung in biologischen Flüssigkeiten 411; Beeinflussung von K, Ca und Mg in der Flammenphotometrie 410
Natriumhydroxyd zum Aufschluß von Silicaten 358
Neohesperidin, Nachweis 277

Neoisomentol, Trennung der Stereoisomeren 340
Neomenthole, Trennung der Stereoisomeren 340
Neopentan, Massenspektrum 90
Nichtwäßrige Lösungen, potentiometrische Titrationen geringer Volumina 421
Nickel, komplexometrische Bestimmung 344; Bestimmung in Antimon 353; in Eisen 354; Bestimmung von Kupfer neben Nickel in technischen Produkten 390; von Gold und Platinmetallen 351; von Eisen neben Nickel 444; kleiner Kobaltmengen neben Nickel 266; von Palladium neben Nickel 397
Nicotin, Bestimmung in Tabakpflanzen 370
Niob, Abtrennung von Protactinium 437; Bestimmung neben Tantal 262
Nitrit, Bestimmung 439
Nitrobenzol, Rückhaltevolumen 146
5-Nitro-2-methyloxin, Bestimmung 343
Nitronaphthylamine, als Reagentien auf zweiwertiges Zinn 261
o-Nitrophenol, Abtrennung 455
Nitrophenylhydrazone von α-Ketosäuren, Unterscheidung der cis- und trans-Isomeren 272
Nitroprussidnatrium bei der Untersuchung von Thiazolverbindungen 279
Nitrosobenzol bei der Bestimmung von Quecksilber 434
Nitroso R-Salz zur colorimetrischen Bestimmung von Zirkonium 384
n-Nonan, Eigenschaften 213; gaschromatographisches Verhalten 154
Nonen-1, gaschromatographisches Verhalten 154
n-Nonylalkohol, Abtrennung 454
Noradrenalin, Abtrennung 293
Nucleasen, Bestimmung 298
Nuklide, Übersicht über die Einsatzmöglichkeiten von Radionukliden 426

Obsterzeugnisse, Bestimmung von Ascorbinsäure 463
n-Octan, Eigenschaften 213; gaschromatographisches Verhalten 154; Rückhaltevolumen 138, 144
Octen-1, gaschromatographisches Verhalten 154
prim. n-Octylalkohol, Rückhaltevolumen 146
n-Octylalkohol, Abtrennung 454
Öl, siehe ätherisches Öl
Ölsäure, Trennung von Palmitinsäure 459
Önanthsäureäthylester, Rückhaltevolumen 146
Oestronsulfat, Bestimmung 295
Olefinmischungen, Analyse mit physikalischen Methoden 55
Omegachrom B als Indicator 428
Orange SXX, Nachweis 283
Organische Basen, Titration 429
Organische Reaktionen, untere Grenze 447
Organische Säuren, Trennung und Bestimmung an Anionenaustauschern 340
Organische Siliciumverbindungen, Bestimmung von Phenoxygruppen 268
Organische Verbindungen, Mikrobestimmung der Molekulargewichte 267; Lösungsmittesysteme zur papierchromatographischen Trennung 339; Derivatbildung 447; Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff 444; von Stickstoff nach Dumas 446; von Halogenen 447; von Chlor und Brom 447
Osmium, Abtrennung 433; Bestimmung von Palladium neben Osmium 397
Oxalsäure, Halbstufenpotential 424
Oxalsäure-di-anilid, Schmelzpunktsbestimmung 342
Oxalsäure-di-p-anisidid, Schmelzpunktsbestimmung 342
Oxalsäure-di-dichloranilide, Schmelzpunktsbestimmung 342
Oxalsäure-di-pseudocumidid, Schmelzpunktsbestimmung 342
Oxalsäure-ditoluidide, Schmelzpunktsbestimmung 342
Oxin, Bestimmung 343; zur Bestimmung von Molybdän 263
Oxinderivate, Bestimmung 343
Oxoverbindungen, polarographisches Verhalten heterocyclischer Oxoverbindungen 456
Oxydationsgrad, Bestimmung von Fetten 281

Palladium, colorimetrische Bestimmung 250, 266; gravimetrische und volumetrische Bestimmung 394; Bestimmung mit Äthylendiamintetraacetat 444; Abtrennung 433; papierelektrochromatographische Abtrennung 266; Bestimmung neben einigen Metallen 394; Bestimmung in armen Produkten 358; Störung bei der Selenbestimmung 238
Palladium(II), heterometrische Bestimmung 256
Palladiumchlorid als Katalysator bei der Bestimmung von Phosphit 391

Palladium(II)-jodid, Bestimmung 255
Palmitinsäure, Trennung von Ölsäure 459
Palmsamenfette, Bestimmung in Kakaobutter 459
PAN, Indicator zur Bestimmung von Uran(VI) 398; zur Bestimmung von Cobalamin 284
Papierchromatogramme, Untersuchung unter der UV-Lampe 346
Papierchromatographie, Leistungsfähigkeit 409; Lösungsmittelsysteme zur Trennung organischer Verbindungen 339; Rundfilter-Papierchromatographie zur Trennung reduzierender Zucker 453; Wasserschleierkammer zum Besprühen 339; Gerät zur Messung von R_f-Werten 339
Papierelektrophorese, Berücksichtigung des elektroosmotischen Effektes bei der Bestimmung der Beweglichkeiten 421
Paprikaöl, Bestimmung von Capsaicin 373
Paprikaprodukte, Bestimmung von Capsaicin 373
Paraffine, gaschromatographische Abtrennung 138, 415; gasverteilungschromatographische Trennung 413; Verteilung in Erdölwachsen 418
Paraldehyd, Rückhaltevolumen 144
Pentadien, Massenspektrum 90; Bestimmung in Crackprodukten von Gasolin 414
Pentan, Massenspektrum 90
Pentane, Eigenschaften 213; Rückhaltevolumina 138, 142; Bestimmung 79; Abtrennung 416
Pentene, Massenspektra 90; Analyse 191; Bestimmung 79, 149; in Mischungen 50; in Crackprodukten von Gasolin 414
Peptide, Bestimmung in Gegenwart freier Aminosäuren 290
Perborate, Abtrennung 434
Perchloräthylen, Analyse 183, 199; Rückhaltevolumen 144
Perchlorsäure, Halbstufenpotential 424
Permanganat, zur Bestimmung von Hydrazobenzol 402; Bestimmung neben Schwermetallionen 265
Permanganat-Arsentrioxyd-Titration Untersuchung 429
Peroxydischwefelsäure, Bestimmung 431
Peroxydzahl, Bestimmung 458
Peroxyessigsäure, Bestimmung 432
Peroxyphosphorsäure, Bestimmung 432
Peroxyschwefelsäure, Bestimmung 431
Petroläther, Färbung mit Bindon 225
Petroleum, Bestimmung von Disulfiden 366
Petroleumprodukte, Bestimmung von Disulfiden 366
Pflanzen, Bestimmung von Bor 363; des Phytolgehaltes 449
Pflanzenaschen, Bestimmung von Metallen 362; von Calcium 364
Pflanzenmaterial, Auflösung in Salpetersäure nach thermischer Zersetzung 364
Pflanzenschutzmittel Metasystox-i, Bestimmung 241
p_H-Standardlösungen in Methanol 428
Pharmaceutica, Bestimmung von Wismut 371; von Iproniazid 374; von Cobalamin 284; von Pyrimethamin 376
Phenetol, Siedepunkt 12
Phenol, Siedepunkt 12; Färbung mit Bindon 224; mikrochemische Tensionsmessungen 454; Abtrennung 70, 275
Phenolalkohole, Bestimmung von Phenolhydroxylgruppen 368
Phenole, papierchromatographische Trennung einwertiger Phenole 275; Trennung von ein- und zweiwertigen Phenolen 69; Abtrennung von aliphatischen Alkoholen 454
Phenolgemische, gaschromatographische Untersuchung 10; Bestimmung der Hauptbestandteile 366
Phenol-hydroxylgruppen, Bestimmung in Phenolalkoholen und Resolharzen 368
Phenolische Bestandteile, Analyse im Tabakrauch 418
Phenoxygruppen, Bestimmung in organischen Siliciumverbindungen 268
Phenyläther, gaschromatographische Abtrennung 418
Phenylanthranilsäure als Indicator 427
Phenylgruppe, Analyse aus Gasgemischen 60
Phenylhydroxylamin, Oxydierbarkeit mit alkalischer Permanganatlösung 404
Phenylisothiocyanat, Trennung und Identifizierung 453
N-Phenylnaphthylamin, fluorimetrische Bestimmung 346
Phenyl-phthalimid, Schmelzpunktsbestimmung 342
N-Phenylurethan, Nachweis und Farbreaktion 451
Phosphat, gravimetrische Bestimmung 262; Phosphormolybdänblaukomplexe für die Phosphatbestimmung 262; Bestimmung von Palladium neben Phosphat 397

Phosphit, katalytische Bestimmung mit Hilfe von Palladiumchlorid 391
Phosphor, Bestimmung im Eisen 354
Phosphorsäure, Halbstufenpotential 424; Bestimmung in Weinasche 457; im Boden 363; in Bodenextrakten 364
Phthalsäureanhydrid, Analyse 276
Phthalsäuredialkylester, Trennung 409
Physikalische Analysen, Auswertung, Fehler und Fehlerkritik 80
Physikalische Meßverfahren bei chemischen Analysen 49
Phytol, quantitative Bestimmung 448; in Pflanzen 449
Phytolgruppe, Trennung von Diterpenen der Phytolgruppe 413
Pigmente vom Tetrapyrrol-Typ, chromatographische Trennung 413
Pikrolonsäure, zur Bestimmung von Calcium 256
Pilze, Bestimmung von Aminosäuren in Speisepilzen 282
α-Pinen, Retentionsvolumen 4
Platin, Abtrennung 433; papierelektrochromatographische Abtrennung 266; Bestimmung in armen Produkten 358; Störung bei der Selenbestimmung 238; Bestimmung von Palladium neben Platin 397
Platinmetalle, Bestimmung in affiniertem Silber 351
Plutonium, Bestimmung in Plutonium-Thoriumlegierungen 439
Plutonium-Thoriumlegierungen, Bestimmung von Plutonium 439
Podbielniak-Destillation, Ersatz durch Gaschromatographie und Gravimetrie 159
Polarographie, Verwendung der rotierenden Quecksilbertropfelektroden 425; hängende Quecksilbertropfen als Elektrode 422; Ergebnisse der Polarographie in Acetonitril an der Quecksilbertropfelektrode 423; Anwendung zur qualitativen und quantitativen Analyse von Isotopen 424
Polyäthylenglykole, gaschromatographische Trennung 409
Polycyclische Kohlenwasserstoffe, Bestimmung in Abgasen von Dieselmotoren 335
Polyglykoläther, Trennung durch Aussalzchromatographie 420
Polyoxyäthylenester, Bestimmung in Backwaren 281
Polyoxyäthylen-8-monostearat, Bestimmung in Backwaren 281
Polyoxyäthylenverbindungen, Nachweis in Brot 462
Polyvinylacetat, Nachweis auf Citrusfrüchten 464
Ponceau 3 R, Indicator in der Chelatometrie 427; Nachweis 283
Potentiometrie, Titrimeter 431
Pregnantetrol, Bestimmung 297
Pregnantriole, Bestimmung 297
Propan, Massenspektrum 90; Bestimmung 79, 162; Analyse aus Gasgemischen 60; Analyse von technischem Propan 67
Propan-Butanmischungen, Analyse 67
2-Propanol, Bestimmung in Gemischen 429
Propanole, Rückhaltevolumina 143
Propen, Massenspektrum 90; Bestimmung 79; gaschromatographische Untersuchung 152
Propin, Massenspektrum 90
Propionaldehyd, Rückhaltevolumen 142; Abtrennung 420
Propionsäure, Rückhaltevolumen 145; Bestimmung in Wasser 350
Propionsäureäthylester, Rückhaltevolumen 143
Propionsäuremethylester, Rückhaltevolumen 143
n-Propylamin, Rückhaltevolumen 138, 142
n-Propylbromid, Rückhaltevolumen 142
n-Propylchlorid, Rückhaltevolumen 142
Propylen, Bestimmung 162; Analyse aus Gasgemischen 60
Propylenchlorid, massenspektrometrische Analyse 448
Propylenglykole, Rückhaltevolumina 146
Protactinium, papierchromatographische Abtrennung 437
Proteine, Bestimmung von Biuret in Serumproteinen 289; Bestimmung im Harn 290
Proteinfraktionen, elektrophoretische Analyse 286
Protocevin, Bestimmung 377
Pseudothiohydantoin, Farbreaktion 279
Pseudothiohydantoin-N-acetat, Farbreaktion 279
Pyren, Identifizierung in Abgasen von Dieselmotoren 335
N-1-Pyrenylacetamid, Nachweis und Farbreaktion 451
N-1-Pyrenyltrifluoracetamid, Nachweis und Farbreaktion 452
Pyridin, Rückhaltevolumen 138, 144
Pyridoxalphosphat, Bestimmung 278
1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol, zur Bestimmung von Cobalamin 284

Pyrimethamin, Bestimmung in Pharmaceuticis 376
Pyrogallolcarbonsäure, Indicator in der Komplexometrie 427

Qualitative Analyse, Lötrohrproben 428
Quecksilber, Mikrobestimmung 434; Bestimmung in Lebensmitteln und biologischem Material 279; im Speichel 287; Störung bei der Kaliumbestimmung 432; bei der Selenbestimmung 238; Bestimmung von Palladium neben Quecksilber 397
Quecksilber(II)-bromid, Austauschreaktionen 345
Quecksilber(II)-chlorid, Austauschreaktionen 345
Quecksilbercyanid, Austauschreaktionen 345
Quecksilber(II)-jodat, Austauschreaktionen mit Bromid, Chlorid, Jodid und Cyanid 345
Quecksilber(II)-jodid, Austauschreaktionen 345
Quecksilbertropfelektrode, bei der Polarographie in Acetonitril 423; rotierende Quecksilbertropfelektrode für polarographische und amperometrische Analysen 425
Quecksilbertropfen, als Elektrode in der Polarographie 422

Radioaktive Isotope, Trennung der radioaktiven Isotope von Erdalkalien 434; Anwendung in der Faserforschung und -technik 368
Radionuklide, Übersicht über die Einsatzmöglichkeiten 426
Radium, Abtrennung radioaktiver Isotopen 434
Ratten, Bestimmung von Lactose in Gewebesuspensionen aus der Milchdrüse 292
Rattentest, zur Bestimmung von Vitamin D 285
Reagentien, polarographische Bestimmung von Verunreinigungen in p.a.-Reagentien 423
Resolharze, Bestimmung von Phenolhydroxylgruppen 368
R_f-Werte, Messung auf Papierchromatogrammen 339
Rhamnose, Abtrennung 453
Rhodamin B, Nachweis 283
Rhodanin, Farbreaktion 279
Rhodium, Abtrennung 433; papierelektrochromatographische Abtrennung 266; Bestimmung in armen Produkten 358; Störung bei der Selenbestimmung 238; Bestimmung von Palladium neben Rhodium 397
Rhodium-106, Trennung von Ruthenium-106 425
Ribose, Abtrennung 453
Röntgenbeugungsanalyse, Maschinenlochkartei 411
Röntgendiffraktometer für Analysen 412
Rubeanwasserstoff, zur heterometrischen Bestimmung von Gold und Palladium 256
Rubidium, Reaktion mit Dipikrylamin 254; Störung bei der Kaliumbestimmung 432
Rundfilter-Papierchromatographie, zur Trennung reduzierender Zucker 453
Ruthenium, Abtrennung 433; Bestimmung von Palladium neben Ruthenium 397
Ruthenium-106, Trennung von Rhodium-106 425

Säuregemische, systematische potentiometrische Analyse mit Tetra-n-butylammoniumhydroxyd 422
Säuren, gaschromatographische Analyse 140; Rückhaltevolumina 138; Bestimmung organischer Säuren in Wasser 350
Salicylsäure, Indicator in der Komplexometrie 427
Salzsäure, massenspektrometrische Analyse 448; polarographische Bestimmung von Verunreinigungen in reinster Salzsäure 423
Samarium, Bestimmung von Submikromengen 436
Sauerstoff, Bestimmung 79, 162; in Titan 353; im Eisen 354; in Reinstäthylen 122
Scandium, komplexometrische Bestimmung 344
Schachtelhalm, Zersetzung mit Salpetersäure 364
Schlacken, Bestimmung von Gold, Platin, Palladium und Rhodium 358
Schleichsche Anästhesiemischung, gaschromatographische Analyse 371
Schmelzpunktsbestimmung auf 0,1 Grad 341
Schutzgas für Glühöfen, gaschromatographische Trennung 413
Schutzüberzüge für Citrusfrüchte, Nachweis von Fungiciden 464
Schwefel, Farbreaktion mit 2-Amino-4-methylpyridin 374; Fällungsreagens 345; Bestimmung im Eisen 354; Mikrobestimmung neben Chlor in

organischen Verbindungen 447; Bestimmung in Thiazolverbindungen 279; in festen Brennstoffen 365
Schwefelkohlenstoff, Färbung mit Bindon 225; Bestimmung 150; spektralphotometrische Bestimmung kleiner Mengen 269; gaschromatographisches Verhalten 154; gaschromatographische Analyse 183; Rückhaltevolumen 138, 142; turbidimetrische Bestimmung kleiner Mengen 270
Schwefelsäure, Halbstufenpotential 424; Bestimmung neben Sulfonsäuren 275
Schwefelwasserstoff, Bestimmung 162
Schwermetalle, Bestimmung von Mangan neben Schwermetallionen 265
Selen, photometrische Bestimmung 232; Bestimmung mit Eisen(II)-sulfat 327; Bestimmung in Gegenwart von anderen Elementen 238; Trennung von Tellur 332
Seltene Erden, spektrographische Bestimmung 436; komplexometrische Bestimmung 344; Bestimmung von Yttrium in Gemischen Seltener Erden 435
Serum, papierelektrophoretische Analyse nach Durrum 285; Bestimmung von Jod 288; von Eisen 288; von Lipoproteinen in Humanserum 290
Serumproteine, Bestimmung von Biuret 289
Silber, Abtrennung 256, 430; aus Uranspaltprodukten 257; Störung bei der Kaliumbestimmung 432; bei der Selenbestimmung 238; Bestimmung von Gold und Platinmetallen 351
Silbergruppe, Abtrennung der Erdalkaligruppe 345
Silberjodid, Bestimmung 255
Silicatanalyse, Fortschritte in den letzten Jahren 357
Silicate, Aufschluß mit Aluminiumpulver und Natriumhydroxyd 358
Silicatgesteine, Bestimmung von Gallium 360
Silicium, Bestimmung in Eisen 354; spektralanalytische Bestimmung verschiedener Metalle in Silicium hoher Reinheit 352; Bestimmung von Kupfer neben Silicium in technischen Produkten 390
Siliciumverbindungen, Bestimmung von Phenoxygruppen in organischen Siliciumverbindungen 268
Silicocalcium, Bestimmung von Calcium 356
Sirupe, Bestimmung von Iproniazid 375
Solochrom 6 B als Indicator 428
Solochromrot ERS, Reagens auf Zink 257
Solvent-Naphtha, Analyse 207
Sorbose, Abtrennung 453
Speichel, Bestimmung anorganischer Ionen 287
Speisepilze, Bestimmung von Aminosäuren 282
Spektralanalyse, spektroskopisches Verhalten von Kupferlegierungen in fremdgezündetem Abreißbogen 409
Spektralphotometrie, Leistungsfähigkeit 409
Spektrochromatographie, Apparatur 419
Spektroskopische Methoden zur Lösung chemisch-technischer Probleme 109
Spurenelemente, Bestimmung in Stahl 355
Stärke, Einfluß von Klärmitteln auf die polarimetrische Bestimmung 460
Stärkesirup, Bestimmung von Kupfer und Eisen 460
Stärkeverarbeitende Produkte, Bestimmung von Dextrose und Maltose 369
Stahl, Bestimmung von Spurenelementen 355
Stahlanalyse, gaschromatographische Trennung von Heißextraktionsgas 413
Stationäre Phase, Wahl für die gaschromatographische Analyse 135
Stechapfelsamen, Nachweis in Buchweizenmehl 461
Stereoisomere, Trennung durch Gegenstromverteilung 340
^{14}C-Steroide, Bestimmung auf Papierchromatogrammen 295
Steroidkonjugate, chromatographische und elektrophoretische Trennung 295
Stickstoff, Mikroapparatur zur Bestimmung nach Dumas 446; Bestimmung 79, 162; Analyse aus Gasgemischen 60; Bestimmung in Eisen 355; gaschromatographische Abtrennung im Stahl 413; Bestimmung in Reinstäthylen 122; Schwierigkeiten bei der Analyse von ^{15}N-haltigen Stickstoffverbindungen 446
Stickstoffverbindungen, Schwierigkeiten bei der Analyse von ^{15}N-haltigen Stickstoffverbindungen 446
Strömende Lösungen, Bestimmung kleiner Mengen 341
Stromspannungskurven an Ionenaustauschern 420
Strontium, Abtrennung 256; Abtrennung radioaktiver Isotope 434; flammenphotometrische Bestimmung in Erzen 359; Bestimmung von Palladium neben Strontium 397

Strychnin, Bestimmung 378
Styrol, Rückhaltevolumen 138, 145
Sulfat, spektralphotometrische Bestimmung 440, 441; Bestimmung im Wein 457
Sulfidionen, colorimetrische und fluorimetrische Bestimmung 259
Sulfonsäuren, Bestimmung neben Schwefelsäure 275
Sulfosalicylsäure als Indicator in der Komplexometrie 427

Tabakextrakte, Bestimmung von Ammoniak 370
Tabakpflanzen, Bestimmung von Nicotin 370
Tabakrauch, Analyse der phenolischen Bestandteile 418
Tabletten, Bestimmung von Iproniazid 375
Tang, Zersetzung mit Salpetersäure 364
Tantal, Abtrennung von Protactinium 437; Bestimmung neben Niob 262
Technische Produkte, Bestimmung des Pflanzenschutzmittels Metasystox-i 241
Teigwaren, Bestimmung des Eigehaltes 462
Tellur, Trennung von Selen 332; Bestimmung in Antimon 353; Störung bei der Selenbestimmung 238
Terbium, Bestimmung kleiner Mengen 436
Terpene, gaschromatographische Trennung 2
α-Terpineol, Retentionsvolumen 4
Terpinolen, Retentionsvolumen 4
Terpinylacetat, Retentionsvolumen 4
Testosteronsulfat, Bestimmung 295
Tetmol, Bestimmung 368
Tetraborate, Abtrennung 434
1,2,4,5-Tetrabromcyclohexan, Trennung der Stereoisomeren 340
Tetra-n-butylammoniumhydroxyd, zur potentiometrischen Analyse von Säuregemischen 422
1,1,2,2-Tetrachloräthan, Rückhaltevolumen 145
Tetrachlorkohlenstoff, Färbung mit Bindon 225; Eigenschaften 213; Analyse 199, 207; Bestimmung 148, 150, 418; gaschromatographisches Verhalten 154; gaschromatographische Analyse 183; Rückhaltevolumen 142; massenspektrometrische Analyse 448
Tetrahydrofuran, Färbung mit Bindon 224
Tetramethylol-2,2,6,6-cyclohexanol-1, Bestimmung 368
Tetrapyrrol, Trennung von Pigmenten des Tetrapyrrol-Typs 413
Tetron, Bestimmung 368
Thallium, polarographische Bestimmung 423; komplexometrische Bestimmung 344; Abtrennung 430; Bestimmung in biologischem Material 287; in Harn, Blut und Faeces 288; Störung bei der Kaliumbestimmung 432
Thiazolderivate, Reaktion mit Diäthylsulfat 279
Thiazole, Überführung in Natriumrhodanid zur Untersuchung 279
Thiazolverbindungen, analytisch interessante Beobachtungen 279
Thiocyanat, zur Bestimmung von Uran 438
Thiocyanation, Anwendung in der Komplexometrie 427
Thioglykolatkomplex, zur Trennung von Molybdän und Vanadium 310
Thioglykolsäure, Anwendung in der Komplexometrie 427; zur Bestimmung von Vanadium 310
Thioharnstoff, Anwendung in der Komplexometrie 427; Bestimmung 439
Thiophen, Rückhaltevolumen 138, 143
2-Thiothiazol, Farbreaktion 279
Thorium, Bestimmung 261; in Erzen 360; Bestimmung von Palladium neben Thorium 397
Thorium-Alizarinlack, bei der Bestimmung von Fluor 442
Thoriumnitratlösung, zur Bestimmung von Fluor in Wasser 350
Thorium-Plutoniumlegierungen, Bestimmung von Plutonium 439
Thymolphthaleinkomplexon, zur Bestimmung von Calcium in eisenhaltigem Material 356
Tinkturen, Bestimmung von Alkaloiden 376
Tiron, Indicator in der Komplexometrie 427
Titan, Bestimmung 261; spektralanalytische Bestimmung 352; spektrophotometrische Bestimmung mit Chromotropsäure 299; komplexometrische Bestimmung 344; Abtrennung von Protactinium 437; Bestimmung im Eisen 354; Bestimmung von Kupfer neben Titan in technischen Produkten 390; kleiner Mengen Aluminium 258; von Sauerstoff 353; von Sauerstoff und Wasserstoff 353; von Palladium neben Titan 397
Titration, Bemerkungen zur Permanganat-Arsentrioxyd-Titration 429

Titrimeter für differentielle Potentiometrie und Dead stop-Titrationen 431
Toluol, Eigenschaften 213; Färbung mit Bindon 224; Analyse 191, 199, 207; Bestimmung 149, 150, 418; gaschromatographisches Verhalten 154; gaschromatographische Analyse 183; Rückhaltevolumen 138, 144; Bestimmung von Cyclohexanol 409
p-Toluolsulfonsäure, Halbstufenpotential 424
Tolylisothiocyanate, Trennung und Identifizierung 452, 453
m-Tolyl-phthalimid, Schmelzpunktsbestimmung 342
p-Tosylaminoanthracene, Nachweis und Farbreaktion 452
2-p-Tosylaminobiphenyl, Nachweis und Farbreaktion 452
2-p-Tosylaminofluoren, Nachweis und Farbreaktion 452
Toxikologie, Bestimmung basischer Gifte in biologischem Material 377; Extraktoren zur Isolierung basischer Giftstoffe 378
Triäthanolamin, Bestimmung im Gemisch 270
Triäthylamin, Bestimmung in Gemischen 429
Trichloräthylen, Analyse 191, 199; Bestimmung 268; gaschromatographische Analyse 183; Rückhaltevolumen 143
β,β,β-Trifluoroäthylcarbanilat, Nachweis und Farbreaktion 452
β,β,β-Trifluoroäthyl-N-1-naphthylcarbaminat, Nachweis und Farbreaktion 451
2,2,3-Trimethylbutan, Abtrennung 416
Trimethylpentan, Abtrennung 416
Trioxyglutarsäure, bei der Bestimmung reduzierender Zucker 273
Turmalin, Bestimmung von Bor 358

Ultrarotanalysengeräte, nicht dispersive Geräte 100
Uran, Schnellbestimmung durch Luminescenzmessung 264; photometrische Bestimmung kleiner Mengen 437; photometrische Bestimmung mit Thiocyanat 438; Abtrennung von Protactinium 437; Bestimmung in Gesteinen 361; in Uranylfluorid und Urantetrafluorid 362
Uran(IV), komplexometrische Bestimmung 344
Uran(VI), Bestimmung 314; mit ÄDTA- und PAN-Indicator 398; Bestimmung von Palladium neben Uran(VI) 397
Uranspaltprodukte, Abtrennung von Silber 257
Urantetrafluorid, Bestimmung von Fluor und Uran 362
Uranylfluorid, Bestimmung von Fluor und Uran 362
Urin, Bestimmung von Ketonkörpern 289; siehe auch Harn
Urotropin, zur Bestimmung von Gold 255

prim.-n-Valeriansäure, Rückhaltevolumen 146
Valeriansäureäthylester, Rückhaltevolumen 145
Vanadat, Bestimmung von Palladium neben Vanadat 397
Vanadium, komplexometrische Bestimmung 344; Bestimmung mit Thioglykolsäure 310; Abtrennung als Thioglykolatkomplex und photometrische Bestimmung mit Thioglykolsäure 310; Trennung von Molybdän 310; Bestimmung im Eisen 354
Vanadium(V), Bestimmung 314
Variaminblau B, Anwendung in der Komplexometrie 427; als Indicator bei der argentometrischen Mikrobestimmung von Halogenen 447
Vaucheria-Arten, Bestimmung von Chlorophyll 365
Ventilschichten, Trennung verschieden strukturierter Aluminiumoxyde 379
Veracevin, Bestimmung 377
Veratrumalkaloide, Polarographie 377
Verteilungschromatographie, Auswertung von gaschromatographischen Fraktogrammen 147; Leistungsfähigkeit 409
Vinylchlorid, massenspektrometrische Analyse 448; Bestimmung 268
Vinylidenchlorid, massenspektrometrische Analyse 448
Violursäure, zur Bestimmung von Kupfer 387
Viscoselösungen, Bestimmung des Xanthogenatgehaltes 367
Viscosität, einfache Bestimmungsverfahren 426
Vitamin A, Bestimmung in Lebertran 284
Vitamin B_{12}, Bestimmung 463
Vitamin D, Bestimmung im Rattentest 285
Volumenmessung, automatische Bestimmung mit dem Gaschromatographen 62

Wärmeleitfähigkeitsmethode, zur Auswertung von gaschromatographischen Fraktogrammen 147

Wasser, Rückhaltevolumen 138, 143; Bestimmung in Gemischen 429; Bestimmung von Fluor 350; Identifizierung und Bestimmung organischer Säuren 350; Bestimmung kleiner Cyclohexangehalte 409
Wasserschleier-Kammer zum Besprühen von Papierchromatogrammen 339
Wasserstoff, Bestimmung 79, 162; Analyse aus Gasgemischen 60; Bestimmung in Titan 353; im Eisen 354; gaschromatographische Abtrennung im Stahl 413; Bestimmung in organischen Substanzen 444; in Reinstäthylen 122
Wasserstoffperoxyd, Bestimmung 431, 432
Weichhaltemittel, Nachweis von Polyoxyäthylenverbindungen in Brot 462
Wein, Bestimmung von Kohlensäure 457; von Sulfat 457
Weinasche, Bestimmung von Phosphorsäure 457
Weizenfeinschrot, Bestimmung von Klebereiweiß 461
Weizenmehl, Bestimmung von Klebereiweiß 461
Wismut, Bestimmung 440; Abtrennung 430; Abtrennung von Protactinium 437; Bestimmung in Lebensmitteln und biologischem Material 279; in Eisen und Erzen 355; in pharmazeutischen Präparaten 371; Störung bei der Selenbestimmung 238; Bestimmung von Palladium neben Wismut 397
Wismutchlorid, Farbreaktion mit 2-Amino-4-methylpyridin 374
Wolfram, Bestimmung im Eisen 354
Wolframat, Bestimmung von Palladium neben Wolframat 397

Xanthogenat, turbidimetrische Bestimmung kleiner Mengen 270; Bestimmung in Viscoselösungen 367
Xylenol FF, Indicator in der Chelatometrie 427
Xylenole, Siedepunkte 12
Xylenolorange, für komplexometrische Titrationen 344; zur Bestimmung von Wismut in pharmazeutischen Präparaten 371
Xylole, Färbung mit Biudon 224; Analyse 191, 199, 207; mit Apparatur zur Spektrochromatographie 419; Bestimmung 149, 150, 418; gaschromatisches Verhalten 154; gaschromatographische Analyse 183; Rückhaltevolumina 138, 145
Xylose, Abtrennung 453
Xylyläther, gaschromatographische Abtrennung 418

Yttrium, komplexometrische Bestimmung 344; Bestimmung in Gemischen Seltener Erden 435

Zink, Bestimmung 343; colorimetrische Bestimmung 257; polarographische Bestimmung 423; Bestimmung in Lebensmitteln und biologischem Material 279; in Messing 351; im Eisen 354; in Bodenproben, Pflanzenaschen und Nahrungsmitteln 362; im Speichel 287; Bestimmung von Kupfer neben Zink in technischen Produkten 390; von Blei in Elektrolytzink 425; von Palladium neben Zink 397
Zinkon, Indicator in der Komplexometrie 427
Zinksulfat, Farbreaktion mit 2-Amino-4-methylpyridin 374
Zinn, Bestimmung 261, 440; komplexometrische Bestimmung 344; Bestimmung in Legierungen 352; im Eisen 354; Störung bei der Selenbestimmung 238; Bestimmung von Palladium neben Zinn 397
Zinn(II), fluorimetrische Reagentien auf Zinn(II) 260; Bestimmung 314
Zinn(IV), Nachweis in der qualitativen Analyse 439
Zirkonium, Bestimmung 261; mit Nitroso-R-Salz 384; komplexometrische Bestimmung 344; Abtrennung von Protactinium 437; Bestimmung im Eisen 354; Bestimmung von Palladium neben Zirkonium 397
Zucker, Bestimmung mit ÄDTA 281; papierchromatographische Analyse 272; Rundfilter-Papierchromatographie zur Trennung reduzierender Zucker 453; Bestimmung reduzierender Zucker 273; in Melasselösungen 460